

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Camille NICOLLIN

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié es-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DISSOLUTION DE QUELQUES OXYDES ET FLUORURES DANS LA CRYOLITHE FONDUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 8 Décembre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM.	C. EYRAUD	<i>Président</i>
	S. TEICHNER.....	} <i>Examineurs</i>
	B. CLAUDEL	
M ^{mes}	D. LAFORGUE.....	
	J. LENOIR	

LYON

1965

THESES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

DE LA CLASSE DE PHILOSOPHIE DE DROIT ET D'HISTOIRE

LEONARD EUGÈNE JULLIEN

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour l'obtention du grade de Docteur en Philosophie

Présentée Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DISSOLUTION

DE QUELQUES SOCIÉTÉS EN FRANCE DANS LA

Digitized by the Internet Archive
in 2026

CRÉDIT FONCIER

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

PROPOSITIONS D'ORDRE DE LA FACULTÉ

NOM : JULLIEN

Prénoms : Léonard Eugène

À l'Université de Lyon

Année de l'inscription : 1904

en 1904

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Camille NICOLLIN

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié es-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DISSOLUTION
DE QUELQUES OXYDES ET FLUORURES DANS LA
CRYOLITHE FONDUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 8 Décembre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD	Président
S. TEICHNER.....	} Examineurs
B. CLAUDEL	
Mmes D. LAFORGUE.....	
J. LENOIR	

LYON

1965

THESE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE STRASBOURG

PAR M. LE DOCTEUR EN SCIENCES

LEONARD

DE LA FACULTE DES SCIENCES DE STRASBOURG

Présentée

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA

INFLUENCE DE LA

GEOMETRIE

LEONARD

REVISIONS

REVISIONS

REVISIONS

REVISIONS

REVISIONS

REVISIONS

REVISIONS

REVISIONS

REVISIONS

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique

MM. DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maitres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie

MM.	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale

Maître de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur C. EYRAUD, Directeur du Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Je lui suis reconnaissant de m'avoir donné la possibilité d'entreprendre ces expériences et de m'avoir fait bénéficier de sa grande compétence au cours de ces recherches.

Je désire aussi témoigner ma vive gratitude à Monsieur le Professeur A. LAFORGUE ainsi qu'à Madame D. LAFORGUE, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Reims, pour l'intérêt qu'ils m'ont porté.

Je suis heureux de pouvoir exprimer mes vifs remerciements à Madame J. LENOIR, Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a participé activement à ce travail, m'apportant ses conseils précieux et son aide amicale.

J'adresse mes remerciements à la Société d'Electrochimie d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine qui s'est intéressée à ce travail et l'a financé à ses débuts.

Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs C. EYRAUD et S. TEICHER, Monsieur B. CLAUDEL, Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et Mesdames D. LAFORGUE et J. LENOIR qui ont bien voulu examiner le résultat de ces recherches.

Que tous mes camarades de laboratoire et en particulier Monsieur H. ARGAUD qui a exécuté mes dessins, soient assurés de mon amicale sympathie.

INTRODUCTION

L'électrolyse des solutions d'alumine dans la cryolithe fondue nécessite une dépense d'énergie importante. Il faut d'une part compenser les pertes thermiques pour maintenir le bain à la température choisie, d'autre part fournir l'énergie correspondant à la réaction électrochimique. L'addition d'alumine dans le bain a pour but de maintenir la teneur entre 1 et 7 % en poids (19, 27). Elle est une cause de refroidissement des cuves d'électrolyse. En effet, l'alumine introduite est à une température très inférieure à celle du bain ; en outre, la dissolution de l'oxyde est un phénomène endothermique (30). Il semble intéressant, pour établir un bilan énergétique, de connaître la thermicité de cette réaction.

L'étude de l'énergie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe est l'objet du présent travail ainsi que la détermination des chaleurs de dissolution de deux autres oxydes (magnésie et oxyde de lanthane) et de deux fluorures (fluorine et fluorure de magnésium). La cryolithe fondue est en effet un excellent solvant pour de nombreux halogénures et oxydes (11, 52, 53).

Les énergies mises en jeu au cours de ces dissolutions peuvent faire intervenir plusieurs phénomènes distincts : passage du système cristallin au système dissous, action du sol-

vant sur le soluté, dissociation du soluté. Dans le cas de l'alumine par exemple, de nombreux schémas de dissociation ont été proposés sans qu'aucun puisse être retenu avec certitude (6, 9, 12, 13, 19 - 22, 24, 32, 41 - 43, 46 - 48, 53, 55, 57, 59, 62). L'étude thermodynamique utilisant nos résultats expérimentaux se propose de faire un choix parmi les divers schémas de dissociation possibles.

Deux techniques, la calorimétrie et l'analyse enthalpique, semblent également valables pour nos mesures d'énergie. Les différentes méthodes calorimétriques mises au point à température ambiante, ont été progressivement appliquées à des domaines de température de plus en plus élevée. C'est ainsi que KUBASCHEWSKI et ses collaborateurs travaillent avec un calorimètre adiabatique jusqu'à 650°C (34) et que NORTH réalise un calorimètre adiabatique à haute température et l'applique à des études entre 100 et 800°C (39). Cependant de tels calorimètres sont difficilement adaptables à des températures de l'ordre de $1\,000^{\circ}\text{C}$, car les fuites thermiques deviennent importantes, l'enceinte calorimétrique ne pouvant plus être convenablement isolée. Ce flux thermique entre le calorimètre et le milieu extérieur, inhérent aux températures élevées, a été utilisé dans un appareil construit par PETIT (44). Ce microfluxmètre thermique peut fonctionner jusqu'à $1\,000^{\circ}\text{C}$ avec d'excellentes performances, mais il requiert beaucoup de précautions et son emploi, toujours délicat, s'avère impossible en présence de cryolithe fondue. Notons que cet appareil dérive du microcalorimètre de TIAN-CALVET (10).

En première étape nous avons réalisé un calorimètre analogue à l'appareil mis au point par FAUCHER (18). Nos échantillons pouvaient être préchauffés au-dessus du bain de ce calorimètre à chute. Nous n'avons cependant pas pu obtenir des résultats reproductibles. Nous supposons que la cause principale d'erreur était due à la poudre de magnésie utilisée comme calorifuge et dont le tassement variait non seulement d'un montage à l'autre mais aussi au cours d'une même journée.

Un problème plus délicat se posait également, à savoir l'évaluation de la quantité de chaleur mise en jeu. En effet, lorsque le thermogramme est balistique, il est possible d'utiliser soit son aire, soit la hauteur du pic (56). Dans le cas de réactions non instantanées comme le sont les dissolutions étudiées ici, nous ne pouvions plus parler de pic et la mesure de la surface perdait encore en précision alors que normalement elle est déjà peu précise par suite du retour lent de la branche asymptotique.

La méthode calorimétrique ne pouvait donc être satisfaisante et nous avons décidé de faire appel à l'analyse enthalpique (1, 14 - 16, 28). Après la description de l'appareillage et des techniques expérimentales, nous exposerons les résultats et nous aborderons enfin l'étude thermodynamique qui peut en être tirée.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

La détermination des énergies de dissolution d'oxydes et fluorures dans la cryolithe pure naturelle est effectuée à une température légèrement supérieure à la température de fusion du solvant pur, soit $1\,009^{\circ}\text{C}$ (45, 50). Le calorimètre doit être réalisé à l'aide de matériaux résistant aux actions de la température et de la cryolithe. La méthode d'analyse enthalpique par compensation est mise en œuvre pour l'étude de l'effet thermique occasionné par l'addition de divers solutés à la cryolithe. Il s'agit d'une méthode de zéro qui consiste à annuler en chaque instant les variations de température du milieu réactionnel dans le vase calorimétrique lui-même. Cette technique demande un système de compensation endo ou exothermique selon que le phénomène étudié est exo ou endothermique. Quel que soit le système adopté pour réaliser la compensation, celle-ci doit être produite au sein de la cryolithe fondue, siège de l'effet thermique étudié. Il faut prévoir d'une part l'élément qui donne l'effet thermique et d'autre part son enceinte bonne conductrice de la chaleur qui le protège de l'action chimique de la cryolithe. L'ensemble ainsi constitué est appelé *thermo-plongeur*.

I - SCHEMA GENERAL DE L'APPAREILLAGE :

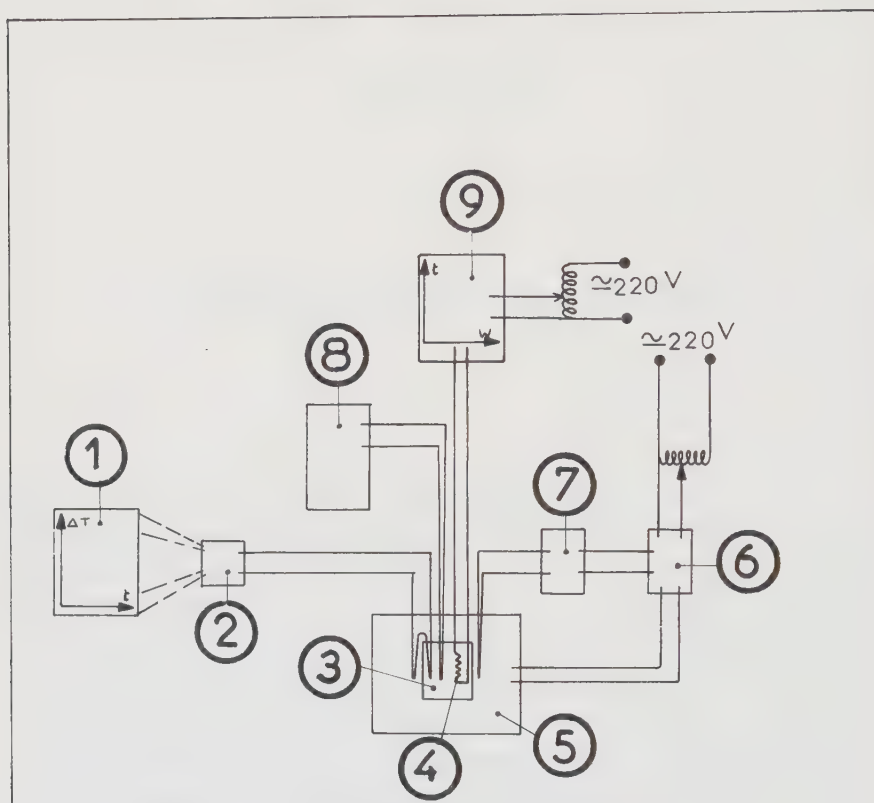


FIGURE N° 1 : Schéma général

- | | | |
|---------------------|----------------------------|-------------------|
| 1 - Suiveur de spot | 4 - Thermoplongeur | 7 - Pyrectron |
| 2 - Galvanomètre | 5 - Four | 8 - Potentiomètre |
| 3 - Calorimètre | 6 - Contacteur-disjoncteur | 9 - Wattmètre |

L'appareillage est représenté sur la figure n° 1. Le dispositif calorimétrique comprend le système de chauffage à l'intérieur duquel se trouvent le calorimètre et ses accessoires. A l'extérieur du four, un potentiomètre relié à un thermocouple indique la température du bain de cryolithe. Un

thermocouple différentiel dont une des soudures plonge dans le bain permet de suivre avec précision la réaction de dissolution. Cette mesure est faite à l'aide d'un dispositif galvanométrique. Enfin un autotransformateur à commande manuelle, relié à un thermoplongeur à effet Joule, produit la compensation de la réaction endothermique étudiée. La valeur de l'énergie mise en jeu est mesurée par un wattmètre enregistreur.

II - CHOIX DES MATERIAUX

De nombreux sels et oxydes sont solubles dans la cryolithe. C'est ainsi que la solubilité exprimée par rapport au solvant est de 33 % en poids pour l'oxyde de calcium, 14 % pour la thorine, 12 % pour la magnésie et l'alumine et 5 % pour la zircone (54). Celle de la fluorine est de 33 % (51) et celle de la silice est de l'ordre de 3 % (2, 60). Or précisément la plupart des matériaux utilisables sans risque d'oxydation à 1 000° C sont à base d'alumine, magnésie, silice, zircone, thorine ou fluorine.

Nous avons toutefois envisagé l'emploi de deux autres oxydes, SnO_2 et Cr_2O_3 , peu solubles dans la cryolithe (respectivement 0,02 et 0,12 % en poids (54)). Ces oxydes ont d'ailleurs été utilisés pour fabriquer des électrodes à oxygène en milieu cryolithique (25). Deux creusets ont été mis en forme à l'usine de VENTHON-ALUMINIUM puis nous les avons frittés pendant 18 heures à 1 200° C. Nous avons essayé le récipient d'oxyde d'étain mais la cryolithe a diffusé en totalité à travers le creuset qui, après refroidissement, devint très cassant. Nous n'avons pas poursuivi l'emploi de tels matériaux.

En fait, seuls quelques rares corps purs ne sont pas attaqués par la cryolithe et peuvent donc être utilisés : platine (60) ou platine rhodié (45), nitrure de bore (61), nickel (46),

graphite (7, 12, 30, 36, 37, 46). Le platine pur ou rhodié ainsi que le nitrure de bore ne subissent aucune oxydation. Cependant leur utilisation comme vase calorimétrique n'est pas aisée car, après retour à la température ambiante, la cryolithe solidifiée adhère aux creusets, et il s'avère très difficile de les nettoyer sans détérioration. Etant donné le prix élevé de ces deux matériaux, nous ne les utiliserons pas pour réaliser le vase calorimétrique. Par contre, le platine sous forme de toile est adopté pour la confection de la nacelle permettant l'introduction du soluté dans la cryolithe, ainsi que l'agitation du bain. Ce métal est également utilisé sous forme de fil de 0,5 mm de diamètre pour la suspension de cette nacelle, pour les arrivées de courant à l'intérieur du calorimètre et pour la confection de tous les thermocouples. Enfin, une feuille de platine de 0,05 mm d'épaisseur est employée dans un des types de thermoplongeurs expérimentés.

Le nickel présente le double inconvénient d'être mouillé par la cryolithe et de donner facilement à 1 000° C un oxyde soluble (0,15 % en poids (54)). Ceci est également vrai pour les aciers réfractaires "UGINE" NS 30 et NS 22 S ; le NS 30 s'oxyde cependant moins vite que le nickel.

Finalement, c'est le graphite qui nous donne le meilleur résultat pour la réalisation de l'enceinte réactionnelle, malgré son oxydation rapide à haute température. C'est le seul matériau essayé qui ne soit pas mouillé par la cryolithe. Par conséquent, le démoulage du bain refroidi et pris en masse n'offre aucune difficulté. D'autre part, les produits d'oxydation du graphite sont gazeux ; il en résulte que même dans le cas d'une attaque importante, le bain cryolithique n'est jamais souillé par les oxydes. Enfin, c'est un matériau très facilement usinable.

Pour toutes ces raisons, plusieurs pièces du calorimètre sont réalisées en graphite qualité CS fourni par "SAVOIE-ACHESON". Il s'agit du creuset-calorimètre, de son couvercle, de la pièce de centrage du thermoplongeur et de l'enveloppe de ce dernier (figure n° 3). Le vase calorimétrique ne peut

être utilisé que pour une seule série de manipulations car sa surface externe est très oxydée après une journée à $1\,000^{\circ}\text{C}$. Par contre, les accessoires du calorimètre ne sont pratiquement pas oxydés car ils sont placés dans une atmosphère réductrice : la paroi interne du vase calorimétrique est inaltérée après usage. La seule précaution à prendre avec le creuset-thermoplongeur est de le descendre rapidement dans la cheminée prévue pour son introduction dans le calorimètre, afin qu'il s'échauffe principalement dans cette atmosphère réductrice. Au contraire, nous le sortons très lentement afin que l'atmosphère qui l'entoure au cours de son refroidissement dans la cheminée soit la plus réductrice possible. Une telle façon d'opérer permet d'utiliser de nombreuses fois le même thermoplongeur.

Nous utilisons enfin des oxydes pour réaliser des pièces qui ne sont pas directement en contact avec la cryolithe mais qui doivent résister à l'oxydation. Il s'agit de "l'alumine frittée imperméable DESMARQUEST qualité AF" pour la gaine protectrice du four ainsi que pour les deux cheminées surmontant le calorimètre. De même, les deux bouchons du four sont façonnés avec des briques réfractaires.

Examinons maintenant en détail chaque partie de l'appareillage, à savoir le four, le calorimètre, le système de compensation et enfin le système de détection des phénomènes thermiques.

III - LE FOUR

Théoriquement nous devons travailler en régime thermique stationnaire afin que la différence de température entre le bain et le point pris pour référence soit constante. Toutefois, les pertes calorifiques qui se manifestent déjà à température

ambiante sont d'autant plus importantes que la température du calorimètre est plus élevée et cette constatation nous guide dans le choix du four. Afin de réduire au maximum les fuites calorifiques nous utilisons un four à grande inertie thermique.

Il s'agit d'un four "BAUDASSE" de forme cylindrique à résistance de Kanthal, ouvert aux deux extrémités et dont les dimensions sont les suivantes : hauteur = 44 cm ; diamètre extérieur = 55 cm ; diamètre intérieur = 15 cm. Dans tout l'intervalle de température compris entre la température ambiante et $1\,300^{\circ}\text{K}$, la résistance électrique est pratiquement constante. Le four est placé verticalement et sa partie inférieure repose sur un bouchon réfractaire dont la partie centrale s'emboîte dans la chambre du four (figure n° 2). D'autre part, afin de protéger le four de toute détérioration due à la cryolithe, nous doublons intérieurement la chambre d'un tube reposant au centre du bouchon précédent. L'espace cylindrique ainsi ménagé entre le moufle et sa gaine protectrice est fermé en haut par un second bouchon placé sur le four et dont une partie s'encastre dans cet espace. L'ensemble four - gaine protectrice - bouchons n'est démonté qu'exceptionnellement.

C'est à l'intérieur de cet ensemble qu'est placé le calorimètre. Celui-ci ne peut être considéré comme isotherme que si sa surface externe n'est pas directement en contact avec un milieu meilleur conducteur thermique que le graphite. Pour cette raison, nous tassons de la magnésie calcinée au-dessus du bouchon inférieur de façon que le creuset, placé sur cette couche, se trouve exactement au centre du four. Puis, les deux cheminées qui permettent l'introduction du thermoplongeur et de l'échantillon dans l'enceinte réactionnelle étant dans leur logement, de la poudre de magnésie est ajoutée dans l'espace compris entre la gaine et le système calorimétrique.

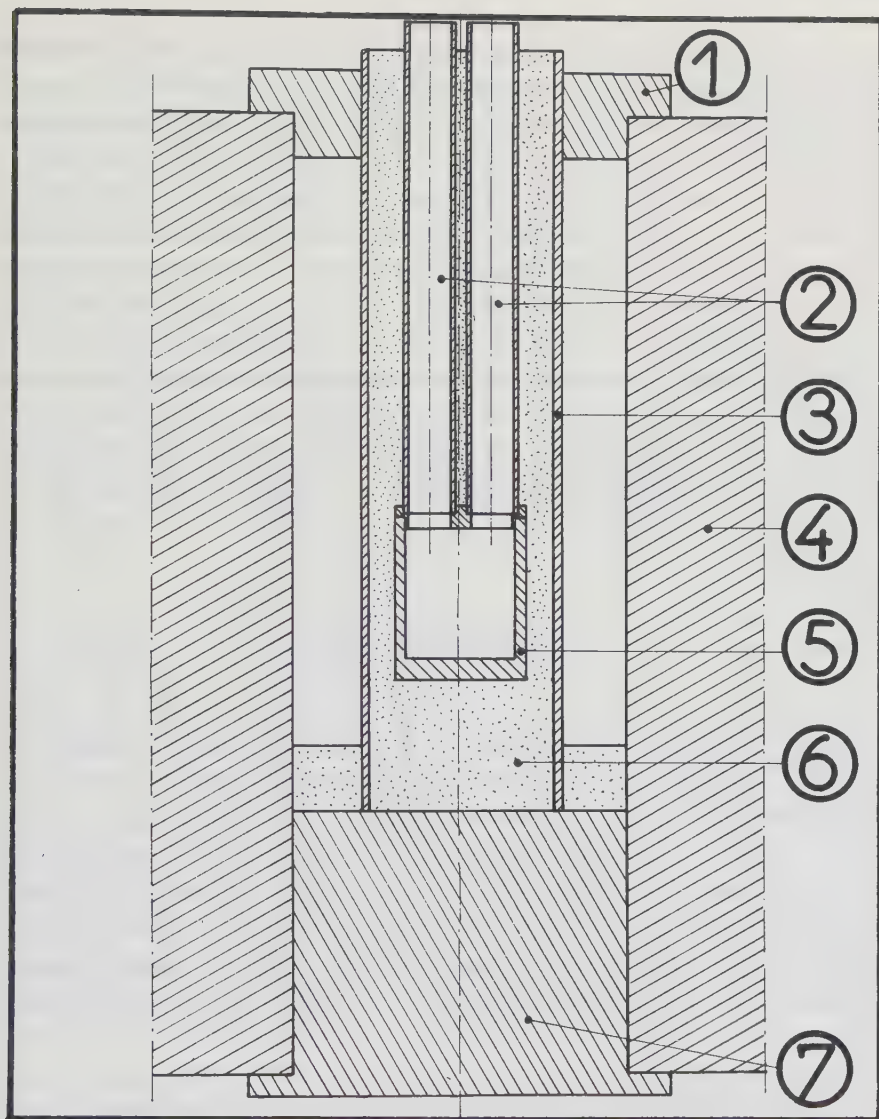


FIGURE N° 2 : Coupe du four et du calorimètre

1 - Bouchon supérieur

3 - Gaine protectrice

5 - Calorimètre

2 - Cheminées

4 - Four

6 - Magnésie

7 - Bouchon inférieur

L'alimentation du four se fait par l'intermédiaire d'un contacteur-disjoncteur de "La Télémécanique Electrique". Il envoie le courant 220 volts monophasé dans un autotransformateur à curseur "FERRIX" qui donne une tension de 0 à 260 V aux bornes du four avec une intensité maximum de 20 A. La résistance du four étant de 11 ohms, la tension maximum utilisable par le four est de 220 V. En fait, nous nous limitons à 180 V. Le contacteur-disjoncteur est commandé par un pyrectron "CORECI" relié à un thermocouple qui est introduit, à travers le bouchon supérieur, dans l'espace ménagé entre le moufle et sa gaine protectrice. La soudure de ce thermocouple se trouve à mi-hauteur du four et une horloge permet de commencer le programme de chauffage au cours de la nuit.

IV - LE CALORIMETRE

Le creuset est cylindrique et son couvercle est percé de deux couples de trous placés sur deux diamètres perpendiculaires (figure n° 3). Ces ouvertures sont deux à deux symétriques par rapport à l'axe de révolution. Deux servent de passage aux thermocouples et les deux autres permettent d'introduire dans le bain le thermoplongeur et la nacelle. Ces deux derniers orifices sont dans l'axe des deux trous du disque placé au fond du creuset pour fixer la position du thermoplongeur.

La nacelle cylindrique utilisée pour introduire le soluté a 1 cm de diamètre et 2 cm de haut. Son fil de suspension est gainé, à l'extérieur du four et dans la zone la moins chaude de la cheminée, avec un tube "d'acier inoxydable" qui peut être adapté sur l'axe d'un moteur "SAPMI" dont la vitesse de rotation est de 60 tours/minute. L'ensemble se déplace par translation suivant l'axe d'une des deux cheminées et la nacelle est placée à la hauteur désirée. L'utilisation du platine permet de descendre la nacelle jusque dans le bain ou de la préchauffer juste

au-dessus de la cryolithe à l'intérieur même du calorimètre. Il en résulte un certain nombre d'avantages : la température de préchauffage est la même que celle du bain et il n'y a aucune correction à faire. D'autre part l'échantillon ne peut pas aller au fond du creuset et y former une boue difficile à dissoudre. En effet, ou bien il flotte à la surface du bain quand il est moins dense que celui-ci, ou bien il reste dans la nacelle. Enfin cette dernière sert d'agitateur et la dissolution en est facilitée.

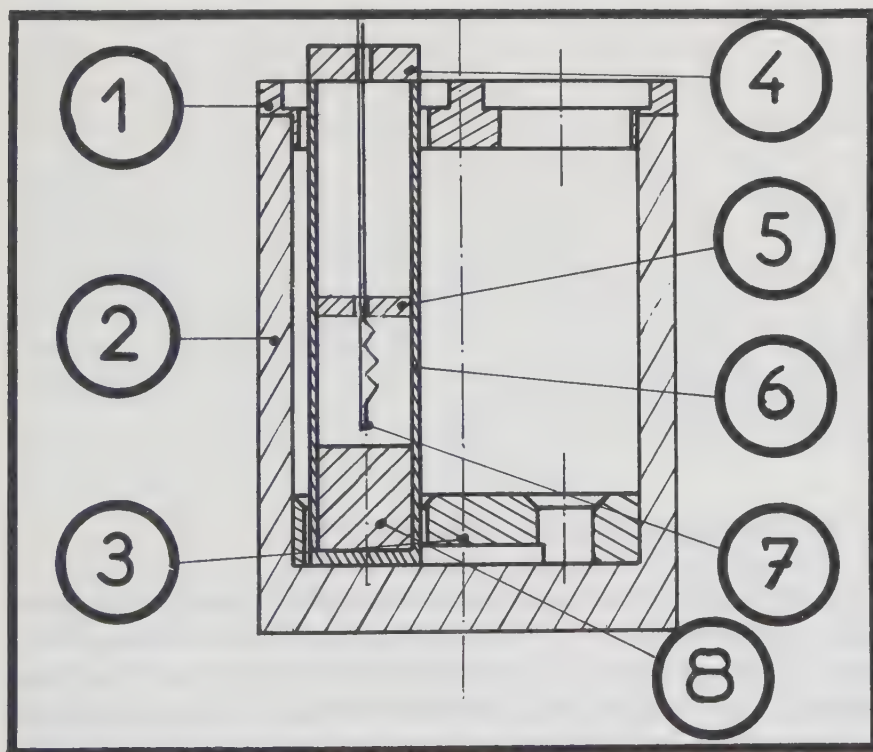


FIGURE N° 3 : Coupe du calorimètre et du thermoplongeur

- | | | |
|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1 - Couvercle | 3 - Disque de centrage | 5 - Ecran thermique |
| 2 - Vase calorimétrique | 4 - Ecran thermique | 6 - Enceinte protectrice |
| | 7 - Element thermique | |
| | 8 - Ecran thermique | |

V - LE SYSTEME DE COMPENSATION

Nous réduisons toujours au maximum la masse du creuset du thermoplongeur de façon à limiter l'inertie thermique et à avoir une réponse rapide. D'autre part, il y a lieu d'éviter le passage direct des calories par conduction à travers le fond de graphite du thermoplongeur. Pour cela nous mettons sur ce fond un disque d'alumine frittée de 1,5 cm d'épaisseur et dont le diamètre est égal au diamètre intérieur de l'enveloppe du thermoplongeur. De même, dans le but d'éliminer la dissipation de l'énergie vers la cheminée par rayonnement et convection, recouvrons-nous d'une part l'élément thermique d'un disque d'alumine d'une épaisseur de 0,5 cm et de même diamètre que le précédent, d'autre part le creuset-thermoplongeur d'un second disque d'alumine de même diamètre que lui (figure n° 3). Quant à l'élément qui produit l'effet thermique de compensation, nous envisageons deux processus de dissipation de l'énergie, l'un faisant appel à une réaction chimique, l'autre à l'effet Joule.

A - Thermoplongeur à gaz

La réaction chimique utilisée est l'oxydation du graphite par l'oxygène à 1 300° K. Pour cela nous tassons de la poudre de graphite dans le creuset-thermoplongeur. Un tube d'alumine de 0,4 cm de diamètre et long de 40 cm traverse les deux couvercles d'alumine et amène l'oxygène au cœur du carbone pulvérulent. L'intérieur du creuset étant dans ce type de thermoplongeur en contact avec de l'oxygène, nous adoptons des diamètres extérieur et intérieur de 1,6 et 1 cm, afin que l'épaisseur soit suffisante en cas d'éventuelle oxydation de la paroi. En fait, cette action est négligeable, l'oxygène réagissant préférentiellement avec le graphite pulvérulent. Une microvanne commande l'admission du gaz et un débitmètre permet d'en connaître la quantité introduite.

B - Thermoplongeurs à effet Joule

En ce qui concerne la compensation électrique, nous étudions trois modèles selon que l'effet Joule est dissipé à l'aide d'un fil résistant, d'un mélange pulvérulent d'alumine et de graphite ou d'un "électroréfractaire".

Dans le premier modèle, c'est un fil de platine de 0,03 mm de diamètre qui sert de résistance électrique. Il est bobiné sur un tube bifilaire d'alumine frittée préalablement fileté. Ce fil est soudé à ses deux extrémités sur deux fils de platine introduits en force dans les deux canaux du tube d'alumine. Ces deux conducteurs de 0,5 mm de diamètre amènent le courant dans le fil fin tout en le maintenant en place. La résistivité du platine à 1 000° C est de $47,0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (31), soit une résistance de 665Ω pour un mètre de fil de 0,03 mm de diamètre et de $2,4 \Omega$ pour la même longueur de fil de 0,5 mm de diamètre. Nous nous efforçons d'obtenir une résistance de l'ordre de 100Ω à la température d'utilisation, dont moins de 3Ω proviennent des fils d'alimentation. Les résistances ainsi réalisées sont placées dans un creuset dont les diamètres extérieur et intérieur sont respectivement 0,7 et 0,5 cm. Ce système de compensation est très fragile.

Dans le deuxième modèle de thermoplongeur, la résistance électrique est obtenue en mélangeant intimement deux poudres formées, l'une de grains bons conducteurs de l'électricité (poudre de carbone), l'autre de grains non conducteurs (poudre d'alumine). La conductivité de tels mélanges ne dépendant que du contact entre les grains, le tassement de la poudre a une grande importance. Il s'avère difficile de donner des valeurs reproductibles et stables de résistance. Le tassement ne peut être effectué qu'à la main, les petits creusets de graphite n'ayant pas la solidité exigée par une compression mécanique aussi faible soit-elle. Le mélange étant dans le creuset du thermoplongeur, nous y introduisons une première électrode suivant l'axe, la deuxième électrode étant constituée par le creuset lui-même de sorte que les lignes de force du courant dans la poudre soient radiales et ce, sur toute la hauteur du

tube résistant ainsi réalisé. Cette hauteur n'excède jamais 3 cm afin que l'élément chauffant soit totalement plongé dans la cryolithe. Le disque d'alumine placé au fond du thermoplongeur permet également, dans ce modèle, d'éviter un court-circuit entre l'électrode centrale et le fond du petit creuset.

Les mélanges résistants utilisés se présentent sous deux aspects : ou bien nous mettons tel quel le mélange pulvé-
rulent dans le creuset ou bien nous l'additionnons de silicate de sodium dans la proportion de 4 g de silicate pour un g d'alumine. Cette seconde technique donne un ciment que nous faisons prendre en masse après tassement à l'intérieur du thermoplongeur pour qu'il adhère aussi bien aux parois qu'à l'électrode centrale. Sous la première forme nous obtenons plus facilement la résistance désirée car le tassement est plus régulier et peut être modifié. Cet avantage est illusoire car la brusque introduction du thermoplongeur dans le bain provoque une dispersion de la poudre par suite de la rapide dilatation des gaz occlus et de la déshydratation. Le petit disque d'alumine frittée qui se trouve au-dessus de la poudre permet d'éviter une dispersion trop importante du mélange résistant. Sous la deuxième forme, le même thermoplongeur peut être utilisé plusieurs fois par suite de sa rigidité, mais l'élaboration d'un thermoplongeur est moins immédiate à cause des contractions internes du ciment au cours de son séchage. Dans le premier cas, les diamètres intérieur et extérieur du creuset sont de 1,4 et 1,6 cm alors que pour les résistances cimentées, ils sont respectivement de 0,5 et 0,7 cm.

Enfin dans le troisième modèle, nous utilisons comme résistance électrique un matériau produit par "l'Electroréfractaire". Il s'agit de réfractaires électrofondus dont la conductibilité électrique très faible à température ordinaire, est appréciable à haute température. La Société nous a aimablement donné les valeurs indicatives suivantes pour trois de ses produits :

Produit	Résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$			
	900° C	1 000° C	1 100° C	1 200° C
Zac 1 681	340	220	150	110
Zac 1 711	800	400	250	170
Monofrax M	50	40	35	30

TABLEAU I

Pour notre part, nous désirons des résistances électriques cylindriques avec lignes de courant radiales comme dans le cas précédent. Nous choisissons le "Zac 1 711" qui, en petit tube d'une longueur de 1 cm et de 1,0 et 0,6 cm de diamètres extérieur et intérieur, donne entière satisfaction.

Ces résistances sont réalisées de la façon suivante : l'électrode centrale (fil de platine) est cimentée à l'intérieur du petit cylindre de "Zac" avec un mélange conducteur de l'électricité (poudre de graphite et silicate de sodium). L'électrode périphérique est formée d'une feuille de platine fixée à l'extérieur du cylindre à l'aide d'un film du ciment précédent et soudée à un deuxième fil de platine. Les deux conducteurs de courant et la partie résistante sont ainsi parfaitement solidaires et un tel élément peut être utilisé plusieurs fois. Avec ce dernier modèle, les diamètres extérieur et intérieur du creuset sont respectivement de 1,6 et 1,4 cm et les résistances sont de l'ordre de 30 à 40 Ω suivant l'échantillon de "Zac", la résistance des fils de ligne étant toujours inférieure à 3 Ω .

Quel que soit leur modèle, tous ces thermoplongeurs à effet Joule sont alimentés en basse tension par l'intermédiaire d'un autotransformateur à curseur "FERRIX" et la puissance

électrique ainsi dissipée à chaque instant est donnée en fonction du temps par un wattmètre enregistreur "LINAX" dont l'échelle couvre l'intervalle 0 - 100 W.

Le thermoplongeur ainsi constitué est descendu dans le bain par l'une ou l'autre des deux cheminées suivant son diamètre et se loge dans le trou correspondant du disque de centrage en refoulant à travers la rainure la cryolithe fondue qui s'y trouvait (figure n° 3).

VI - DETECTION DES PHENOMENES THERMIQUES

La dernière partie de l'installation comprend les organes de détection de tout phénomène thermique se produisant à l'intérieur du calorimètre. Nous utilisons de façon permanente le couple platine rhodié 10 % - platine pour réaliser les thermocouples. Leur sensibilité est de $11,5 \mu\text{V}/\text{degré}$ à $1\ 300^\circ\text{K}$. Les deux thermocouples qui pénètrent dans le calorimètre sont gainés, à la traversée de son couvercle, par un petit tube bifilaire d'alumine. Leur soudure plonge dans le bain de cryolithe pour favoriser au maximum les échanges thermiques bain-thermocouples. La deuxième soudure du thermocouple différentiel se trouve noyée dans la magnésie à 7 cm de la première, ce qui permet de la protéger de l'effet de la conduction thermique le long du fil. Il est également indispensable de placer cette soudure loin de la cheminée d'addition, sinon elle détecte le refroidissement dû au préchauffage.

Le thermocouple simple est relié à un potentiomètre indicateur portatif "MECI" (figure n° 1). La force électromotrice du thermocouple différentiel est envoyée sur le shunt di-

viseur de tension d'un galvanomètre à cadre double "KIPP" monté en série avec sa résistance critique de $1500\ \Omega$. Le faisceau lumineux provenant d'une lanterne est réfléchi par le miroir monté sur le cadre du galvanomètre et la tête chercheuse à cellule photoélectrique d'un suiveur de spot photodyne "SEFRAM" enregistre les déplacements de ce faisceau réfléchi. Quand l'équilibre des températures est atteint, la force électromotrice appliquée au galvanomètre est constante et la courbe enregistrée est une droite parallèle à l'axe des temps. Par contre, si le bain de cryolithe est le siège d'un effet thermique, le galvanomètre dévie tant que dure l'effet thermique. Le retour sur la droite initiale ou "ligne de base" est très lent.

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le calorimètre précédemment étudié permet de mesurer malgré sa faible précision, l'énergie de dissolution de divers solutés dans la cryolithe fondue alors que d'autres appareils, beaucoup plus précis, sont trop fragiles pour être utilisés dans de telles conditions. Examinons successivement la technique expérimentale, la méthode de calcul de l'énergie de dissolution et enfin les résultats obtenus avec les oxydes et fluorures mis en œuvre.

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

A - Préchauffage

La nacelle de platine garnie de l'échantillon à dissoudre, est placée en position de préchauffage à 1 cm au-dessus du bain formé de 150 g de cryolithe naturelle. Cette opération entraîne une faible perturbation dans l'équilibre thermique

précédemment atteint, ce qui se traduit par une rupture de pente de la ligne de base décrite par l'enregistreur "SEFRAM". Il est nécessaire d'attendre un nouvel équilibre, lequel se réalise après un délai de l'ordre de 2 minutes. Ce temps est également requis pour la mise en température de l'échantillon à dissoudre. En effet, un thermocouple placé au niveau de la position de préchauffage au sein de l'échantillon indique que le temps nécessaire au préchauffage est généralement compris entre 1 et 2 minutes. Ce préchauffage ne doit cependant pas être trop prolongé car l'existence d'une atmosphère fluorée (33) au-dessus du bain cryolithique a trois conséquences :

1) Le frittage des poudres d'alumine est favorisé par la présence de NaF (5) et, comme nous le verrons, cette transformation diminue la vitesse de dissolution.

2) Dans le cas du préchauffage de certains oxydes, l'oxygène est déplacé par le fluor. Nous faisons ainsi l'étude de la chaux RP en poudre à 95 % minimum de CaO, dont la grosseur moyenne de grain est de l'ordre de 30 à 40 μ . Trois échantillons sont préchauffés respectivement pendant 5, 15 et 30 minutes puis pesés et mis en contact pendant 15 heures avec 50 cc de HNO_3 - N qui dissout CaO. Le dosage potentiométrique de la solution à l'aide d'un agent complexant appelé "Anaklepton" et d'une électrode indicatrice au mercure permet de calculer le pourcentage de CaO restant après le préchauffage. Ce pourcentage est respectivement pour les trois échantillons : 94 %, 68 % et 76 %. Nous constatons donc qu'un préchauffage de 5 minutes n'entraîne qu'une très faible variation du pourcentage en CaO, alors qu'après 15 minutes, 30 % du CaO se transforme en fluorure. Ce degré de transformation est d'ailleurs certainement fonction du coefficient de tassement de la poudre dans la nacelle.

De même dans le cas de l'alumine frittée, un préchauffage de 5 minutes n'entraîne aucune modification, alors qu'après un contact de 15 minutes avec les vapeurs cryolithiques, la surface du cylindre d'alumine devient brillante et

lisse. Si ce préchauffage de 15 minutes est réalisé dans une nacelle de platine, le bloc d'alumine adhère fortement au métal.

3) Enfin la nacelle garnie joue le rôle d'écran au niveau du couvercle du calorimètre, écran qui disparaît au moment de l'introduction. Si cet écran temporaire reste longtemps en place, il perturbe l'équilibre thermique et, ce qui est beaucoup plus gênant, sa disparition au cours de la dissolution en fait autant. Des essais préliminaires avec une nacelle garnie de petits blocs de graphite nous conduisent à la conclusion suivante : il est vain de vouloir remplacer au cours de la dissolution cet écran temporaire par un autre écran, couvercle de platine ou nacelle identique à la première, fixé sur la tige de l'agitateur de façon qu'il prenne pendant l'essai, exactement la place qu'occupe la nacelle au cours du préchauffage. En effet, le gradient de température est élevé dans la cheminée et ce second écran n'est pas préchauffé à la même température que la nacelle. Par suite, la substitution de celle-ci par celui-là crée de toute manière une perturbation thermique.

La durée optimum de préchauffage s'avère être de trois minutes. Après ce laps de temps, l'introduction de la nacelle dans le bain ne s'accompagne d'aucune déviation perturbatrice de la "ligne de base", alors qu'une durée de préchauffage de l'échantillon supérieure à cinq minutes provoque l'effet d'écran.

B - Dissolution

Avant d'introduire dans le bain l'échantillon ainsi préchauffé, nous notons la température de la cryolithe et la valeur de la résistance du thermoplongeur. Nous abaissons alors la nacelle de 4 cm et nous mettons en marche l'agitation. Il s'agit alors pour l'opérateur de surveiller l'enregistrement de la courbe "SEFRAM" afin de compenser l'effet thermique de dissolution en faisant varier manuellement la tension d'alimentation du thermoplongeur. Cette opération est effectuée de sorte que l'enregistrement différentiel de température

demeure rectiligne. La fin de la réaction de dissolution est nette, la courbe "SEFRAM" restant alors superposée à la ligne de zéro sans qu'il soit nécessaire de compenser. En retirant la nacelle du four, nous vérifions que tout l'échantillon a été effectivement dissous. Nous constatons également que la faible quantité de cryolithe qui adhère à la toile de platine est sans action au cours de l'essai suivant, sur le contenu de la nacelle. L'effet thermique de dissolution est en effet le même lorsque nous utilisons une nacelle neuve ou une nacelle ayant déjà été en contact avec le bain.

Nous effectuons ainsi avec un même bain une série d'additions. La teneur du bain en soluté varie au cours de chacune d'elles de la quantité Δr_i , r étant le nombre de moles de soluté dissous dans une mole de cryolithe. L'énergie mise en jeu à chaque dissolution est ainsi l'énergie partielle de dissolution pour une petite variation de la concentration du soluté. Soit ΔH_i l'énergie molaire partielle correspondante.

II - METHODE DE CALCUL

La compensation d'origine électrique est directement mesurable grâce à l'enregistrement de la puissance dissipée en fonction du temps. L'intégration par pesée de la courbe obtenue au cours de l'expérience entre les deux instants qui la limitent, donne l'énergie de dissolution demandée par l'essai. Un centimètre représente pour les axes rectangulaires de ce diagramme, 30 secondes pour le temps et 10 W pour la puissance. Par suite, une surface de 1 cm^2 correspond à une énergie de 300 J. Nous obtenons ainsi un résultat brut qu'il est nécessaire de corriger en tenant compte des pertes en lignes et éventuellement de la température à laquelle est effectué l'essai.

A - Correction de pertes en lignes

La puissance W enregistrée pour la compensation se compose en fait de deux termes W_1 et W_2 car le thermoplongeur est relié à la source de tension par l'intermédiaire d'une ligne dont la résistance R_2 est de $3\ \Omega$ à $1\ 300^\circ\text{ K}$. Or nous avons déjà signalé que la résistance R_1 du thermoplongeur, également à $1\ 300^\circ\text{ K}$, est de l'ordre de 20 à $50\ \Omega$. Il y a donc lieu de calculer W_1 qui représente la puissance effectivement dissipée dans la cryolithe.

B - Correction de température

Les essais sont effectués entre $1\ 280$ et $1\ 313^\circ\text{ K}$ afin d'étudier l'influence éventuelle de la température sur l'énergie de dissolution. En fait, seul le fluorure de magnésium semble avoir une énergie fonction de la température et une correction est faite pour ramener ses résultats à $1\ 300^\circ\text{ K}$. Pour les autres solutés nous ne tiendrons pas compte d'un coefficient de température dans cet intervalle restreint.

III - DISSOLUTION DE L'ALUMINE

Le réactif étudié est nécessairement une alumine α , toute autre forme donnant une telle alumine en quantité variable au cours du préchauffage au-dessus du bain fluoré. Nous utilisons de l'alumine frittée "DESMARQUEST" qualité AF à $98,7\%$ d'alumine α , sous deux formes différentes. D'une part un tube de diamètres 10 et 6 mm est tronçonné afin d'avoir des échantillons de l'ordre de $1,5\text{ g}$, soit 1% du poids de cryolithe constituant le bain. D'autre part, cette même alumine α est concassée afin d'avoir une poudre dont les grains ont un diamètre

de l'ordre de 75μ (38). Avec cette seconde forme, chaque essai porte également sur la dissolution de 1,5 g environ.

A - Mélange binaire cryolithe-alumine

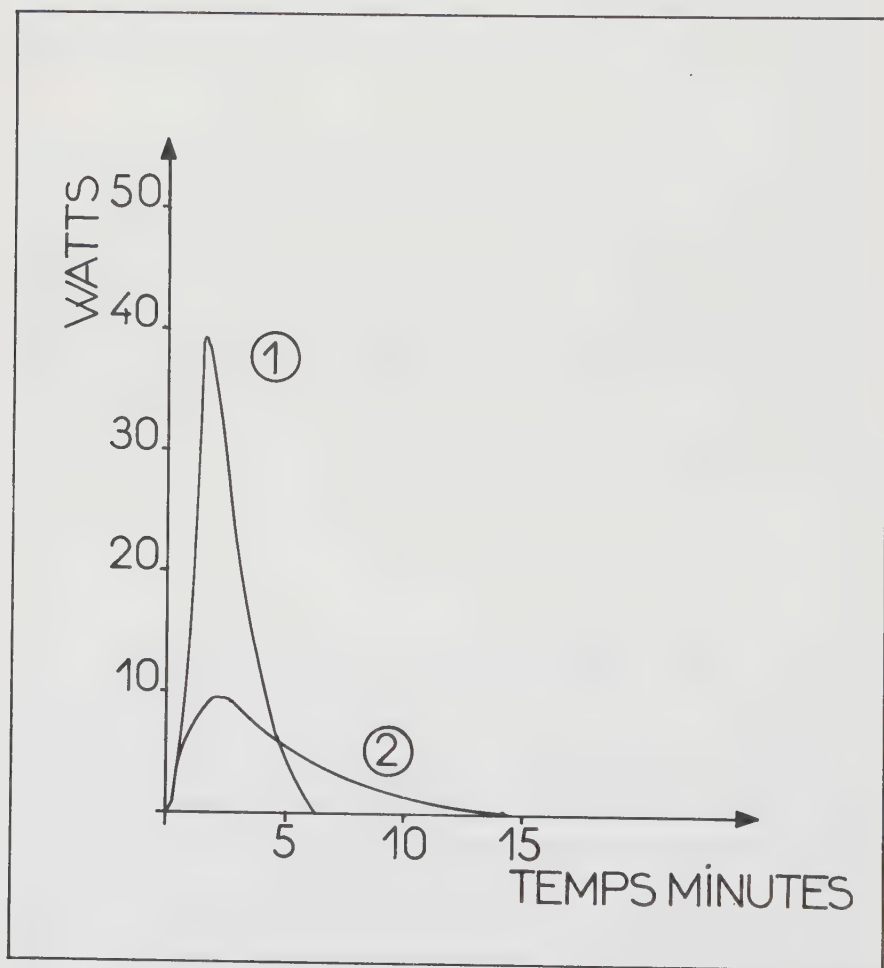


FIGURE N° 4 : Dissolution de l'alumine en poudre

- 1 - première addition
- 2 - cinquième addition

Les résultats obtenus avec ces deux formes physiques d'une même alumine α sont comparables. La seule différence porte sur la vitesse de dissolution. Alors que l'alumine en poudre est totalement dissoute en moins de sept minutes pour les premières additions et en des temps allant jusqu'à quinze minutes au-delà de 4 % (4, 30), la durée de dissolution de l'alumine massive, à concentrations égales, est augmentée en moyenne de cinq minutes (figure n° 4). Cette faible vitesse de dissolution qui diminue encore quand la concentration augmente, limite le nombre d'essais que nous pouvons effectuer successivement dans le même bain.

Nous représentons sur la figure n° 5, les énergies molaires partielles ΔH_1 correspondant à chaque dissolution d'alumine. Ces résultats sont obtenus entre 1 280 et 1 313° K et toutes ces manipulations s'échelonnent entre la deuxième et la dixième heure après la fusion de la cryolithe. Nous devons tout d'abord constater la dispersion importante des résultats. C'en est qu'en multipliant le nombre d'essais que nous pouvons tracer la courbe moyenne suivant la région de densité maximum de points. Cette courbe fait apparaître une importante diminution de l'énergie molaire partielle de dissolution quand augmente la concentration en alumine dans le bain. Cette courbe doit être extrapolée à partir de 7 % en poids d'alumine dans la cryolithe, concentration au-delà de laquelle la dissolution est très lente, ce qui entraîne une imprécision trop grande sur la détermination de l'énergie mise en jeu.

Une remarque s'impose au sujet des résultats antérieurement publiés (38). Ils ont été obtenus avec des thermoplongeurs qui ont été ensuite améliorés et ils n'ont pas été corrigés de la perte en ligne. Ceci explique leurs valeurs supérieures à celles données dans le présent travail.

B - Influence de la présence d'autres composés sur la dissolution de l'alumine.

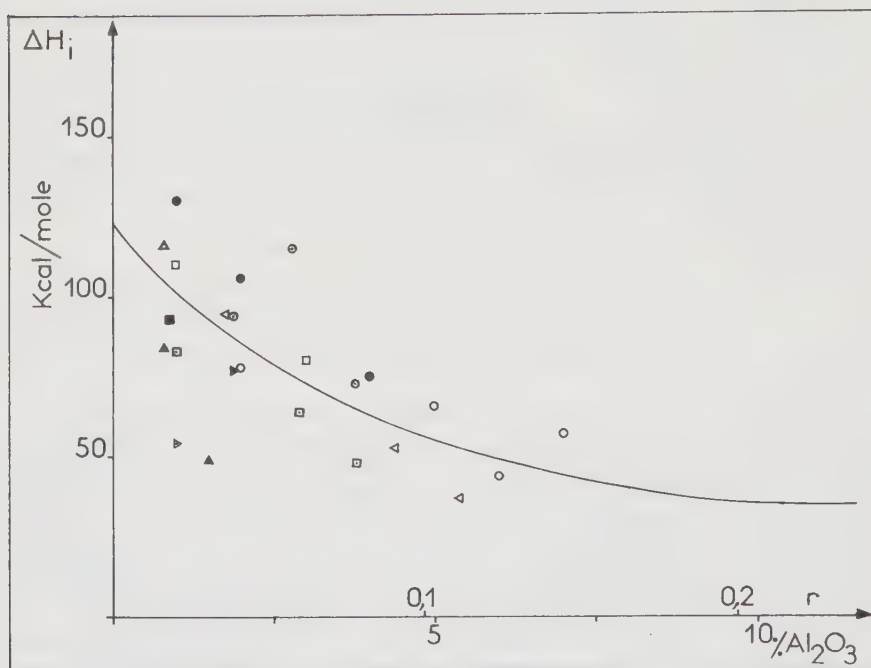


FIGURE N° 5 : Energie molaire partielle de dissolution de Al_2O_3

- ⊙ - en présence de 2 % de SiO_2
- ▴ - en présence de 3 % de SiO_2
- ▲ - en présence de 6 % de CaF_2

Nous étudions plus particulièrement l'influence de la silice. BATASHEV et ZHURDIN (2) ont trouvé que cet oxyde passe en solution jusqu'à concurrence de 3 % alors que WEILL et FYFE (60) indiquent 5 %. Selon MONNIER et BARAKAT (37), il pourrait donner de l'alumine par réaction avec les produits de dissociation de la cryolithe. Le schéma alors donné devrait d'ailleurs être revu car il fait intervenir AlF_3 comme produit de la dissociation de la cryolithe. Ces auteurs pensent d'autre-

part que la réaction ne serait pas totale, ce qui semble surprenant car SiF_4 est gazeux. Si une telle formation d'alumine est effective, l'énergie mise en œuvre par la dissolution ultérieure d'alumine devrait être inférieure, à concentrations égales, à celle obtenue avec l'alumine seule. Nous supposons bien entendu, que l'excès de fluorure de sodium ne change pas la chaleur de dissolution de l'alumine. Par suite, pour placer le point correspondant sur la figure n° 5, il faudrait lui faire subir une translation parallèle à l'axe des concentrations dont l'amplitude donnerait exactement la quantité d'alumine formée par action de la silice sur la cryolithe.

Nous utilisons le gel de silice H (produit MERCK) dont la dimension moyenne de grain est de 5 à 25 μ . Nous le calcinons pendant 15 heures à 1 000° C ce qui entraîne une perte au feu de 9 %. Nous constatons d'une part que la dissolution de la silice est trop lente pour être enregistrée de façon exacte et d'autre part que la vitesse de dissolution de l'alumine en présence de silice est diminuée. Le premier pourcent d'alumine frittée introduit en présence de 2 à 3 % de silice, demande au moins 17 minutes pour être dissous. Ce délai passe à plus de 20 minutes pour la deuxième ou troisième addition. Quelques points sont portés sur la figure n° 5, leur abscisse étant celle de la concentration en alumine ajoutée.

Une seule conclusion peut être tirée de cette étude, à savoir que la présence de silice dans le bain de cryolithe ralentit très sensiblement la dissolution de l'alumine. Ceci peut être dû à l'apparition d'alumine puisque la vitesse de dissolution de cet oxyde diminue avec sa concentration, mais ce n'est pas certain. Quant aux valeurs trouvées pour l'énergie, leur précision est trop faible pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Nous étudions de même l'influence de deux autres oxydes (magnésie et oxyde de lanthane). Les essais sont faits en présence de 4,25 % en poids de MgO ou 7,5 % de La_2O_3 .

Dans chaque cas nous constatons que la dissolution de l'alumine frittée est très ralentie. la première addition de 1 % n'étant pas totalement dissoute après vingt minutes et la réaction est alors beaucoup trop lente pour être suivie de façon quantitative avec notre dispositif. Or la littérature indique que ces deux oxydes sont totalement dissociés dans la cryolithe fondue, donnant des ions O^{2-} (11). Cet ion serait également un produit de la dissociation de l'alumine, ainsi que nous le verrons plus loin.

Enfin un essai est effectué en présence de 6 % de fluorure de calcium. Nous constatons à nouveau une diminution de la vitesse de dissolution, ce qui est en accord avec les résultats de HENRY et LAFKY (30). Nous pouvons tout de même effectuer deux mesures et les points correspondants sont reportés sur la figure n° 5.

Notons pour terminer que toute cette étude de la dissolution d'alumine en présence d'un autre soluté a toujours été faite entre la huitième et la dixième heure après la fusion de la cryolithe. En effet certains auteurs ont étudié l'évolution de la cryolithe au cours de fusions prolongées et ont observé des modifications de composition sans être toutefois d'accord au sujet des produits obtenus (3, 7, 35, 36). Il semble cependant maintenant bien établi que l'atmosphère réductrice qui règne à l'intérieur d'un creuset de graphite surmonté de son couvercle, rend négligeable une telle évolution (8, 49). Pour notre part, nous avons pesé des bains après les avoir maintenus à l'état fondu pendant dix heures dans nos conditions expérimentales. Nous n'avons observé aucune variation de poids.

IV - DISSOLUTION DU FLUORURE DE MAGNESIUM

Le fluorure de magnésium utilisé est produit par "The British Drug Houses L. T. D." en vue du traitement des surfaces optiques. Ce composé contient moins de 0,1 % d'impuretés

(fer et plomb). La taille des grains est voisine de $10\ \mu$. La poudre est calcinée pendant quinze heures à $1\ 000^\circ\text{C}$, ce qui entraîne une perte au feu de 1 % en poids. Les dimensions de la nacelle permettent l'introduction dans le bain d'échantillons pesant 0,75 g. La dissolution est rapide, l'effet thermique disparaissant après 50 à 60 secondes même lorsque la teneur en fluorure est élevée. Ces conditions nous permettent de faire de nombreux essais au cours d'une même journée et d'étudier la dissolution du sel jusqu'à la concentration de 9 % en poids.

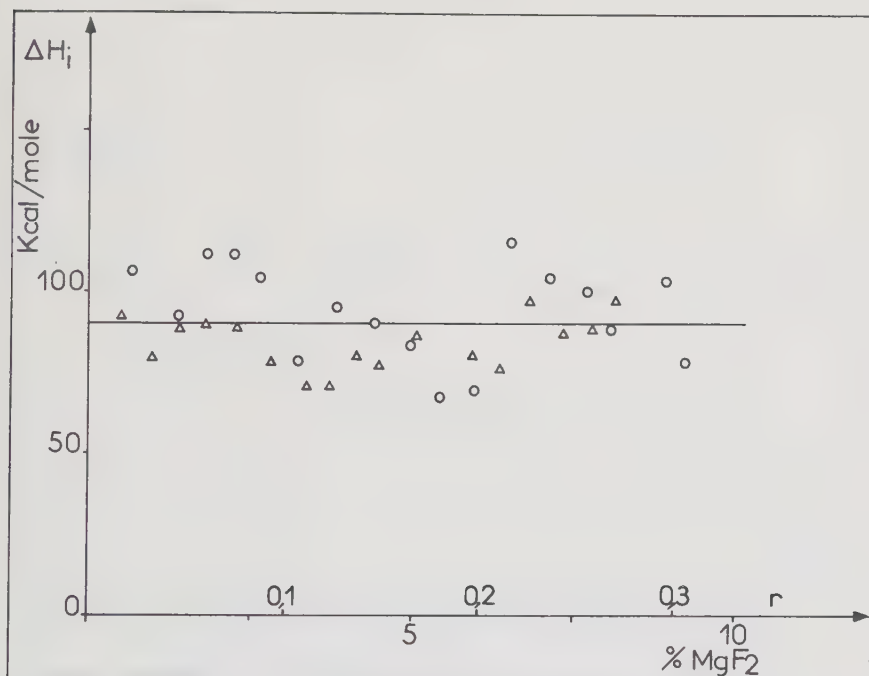


FIGURE N° 6 : Energie molaire partielle de dissolution de MgF_2

La figure n° 6 représente les résultats expérimentaux obtenus à différentes températures entre $1\ 285$ et $1\ 307^\circ\text{K}$. La correction de température fait apparaître les résultats moyens

portés dans le tableau II pour des additions successives de MgF_2 de 1 % en poids.

Numéro de l'addition	(ΔH_1) 1 300° K kcal/mole
1	100
2	95
3	86
4	83
5	75
6	90
7	90
8	90

TABLEAU II

Compte tenu de la précision du calorimètre utilisé, ces variations paraissent bien faibles et semblent devoir être négligées. Nous considérons donc que l'énergie de dissolution de ce fluorure est constante et égale à 90 kcal/mole comme le montre la droite moyenne passant par la région de densité maximum de points. La droite donnant la variation de l'énergie intégrale de dissolution en fonction de la quantité dissoute est représentée sur la figure n° 7.

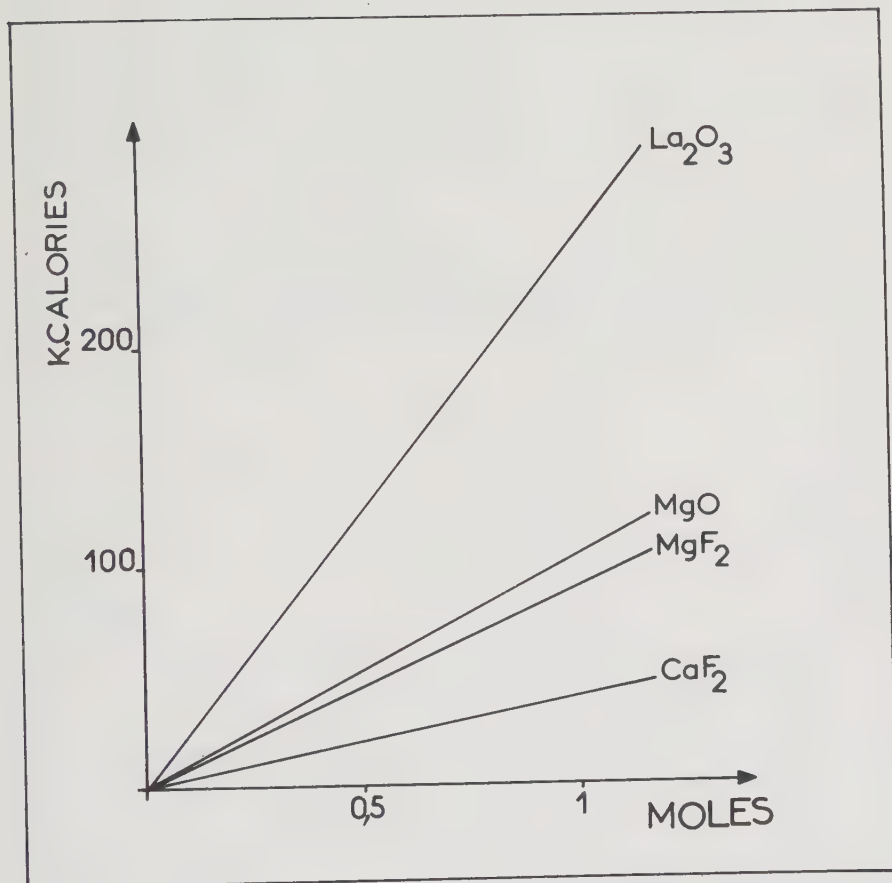


FIGURE N° 7 : Energies intégrales de dissolution

V - DISSOLUTION DE LA MAGNESIE

Nous utilisons la "magnésie calcinée RP pour analyses" que nous portons à 1 000° C pendant 15 heures avant son emploi. Cette calcination entraîne une perte de poids de l'ordre de 2,3 %. La teneur en impuretés est inférieure à 0,6 %.

La grosseur moyenne des grains est comprise entre 0,5 et 10 μ . Chaque essai est fait avec environ 0,5 g d'oxyde, soit 0,33 % du poids de cryolithe. La dissolution endothermique est encore rapide mais tout de même un peu moins que celle du fluorure, puisque les premières additions nécessitent en moyenne 1 mn 35 s pour que la réaction soit terminée. La vitesse de dissolution diminue d'ailleurs légèrement si la concentration en magnésie augmente. Au-delà d'une teneur préalable en MgO de 3 %, il faut deux minutes et même quelquefois un peu plus. Nous avons fait des essais jusqu'à la concentration de 4 %.

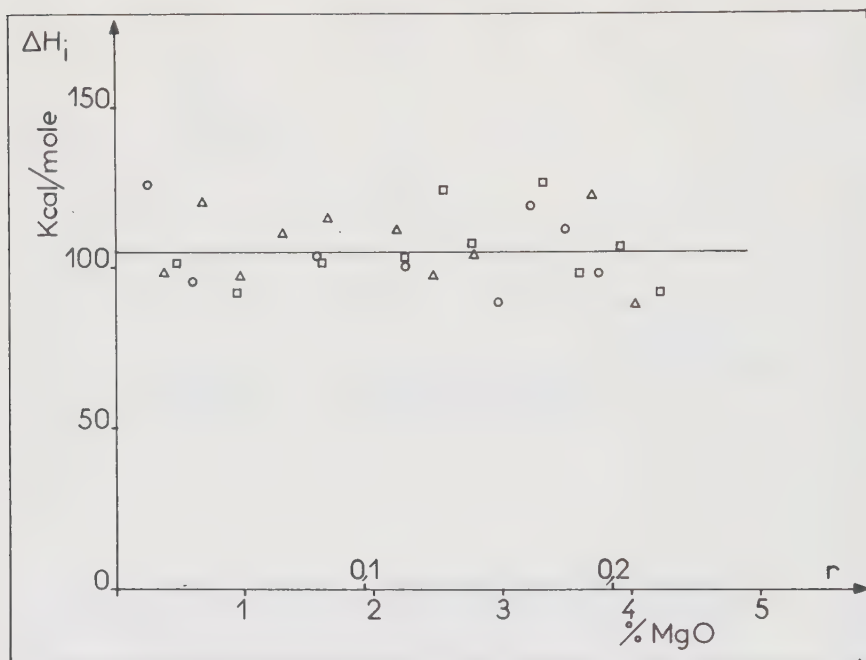


FIGURE N° 8 : Energie molaire partielle de dissolution de MgO

Nous portons les résultats expérimentaux sur la figure n° 8. Ils sont obtenus entre 1 283 et 1 303° K. L'éner-

gie de dissolution de l'oxyde de manganèse apparaît donc comme constante quelle que soit la concentration initiale en magnésie, la valeur moyenne étant de 105 kcal/mole. La figure n° 7 donne la valeur de l'énergie intégrale de dissolution en fonction de la quantité de magnésie dissoute.

VI - DISSOLUTION DU FLUORURE DE CALCIUM

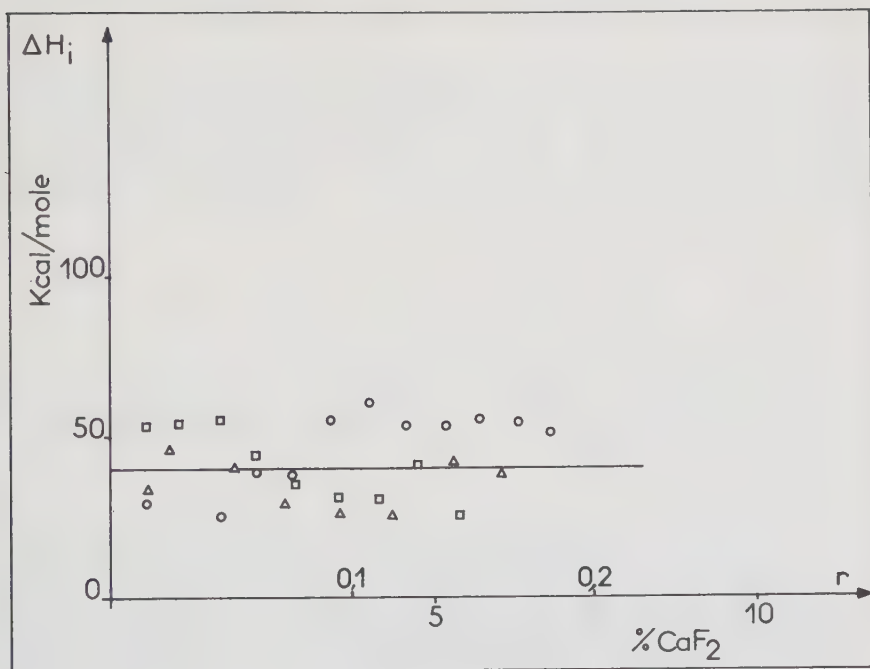


FIGURE N° 9 : Energie molaire partielle de dissolution de CaF_2

Le fluorure de calcium utilisé pour cette étude est le fluorure précité pur "Prolabo". Les grains très fins ont un diamètre de 0,15 μ . La perte au feu après quinze heures à 1 000° C

est de 2,5 %. Les essais sont faits avec des échantillons de poids très variable compris entre 0,75 g et 1,50 g, soit entre 0,5 et 1 % du poids de cryolithe. Ce fluorure se dissout très vite tout comme celui de magnésium et il faut environ 1 mn 45 s pour que 1,5 g passe en solution.

L'étude de l'énergie de dissolution du fluorure de calcium est faite jusqu'à la concentration de 7 % et la figure n° 9 donne les résultats expérimentaux obtenus entre 1 283 et 1 297° K. Nous constatons que l'énergie de dissolution de ce fluorure semble indépendante de la concentration en CaF_2 préexistant dans le bain au moment de l'addition d'une nouvelle quantité de fluorine. De l'ensemble des essais nous tirons une valeur moyenne de 40 kcal/mole pour cette énergie. La figure n° 7 représente l'énergie intégrale de dissolution de CaF_2 en fonction de la quantité dissoute.

VII - DISSOLUTION DE L'OXYDE DE LANTHANE La_2O_3

Nous utilisons un oxyde de lanthane fourni par "Les Laboratoires du Bois de Boulogne". Sa granulométrie est comprise entre 1 et 20 μ . Un chauffage de quinze heures à 1 000° C produit une perte de poids de 1,5 %. Les essais portent sur des échantillons dont le poids varie de 0,6 à 1,1 g. Jusqu'à une concentration de l'ordre de 10 % en poids, de telles additions produisent un effet thermique pendant 40 à 50 secondes. Au-delà de cette teneur, la dissolution est plus lente : cinq minutes sont nécessaires pour que la poudre se dissolve lorsque nous atteignons 12 % de La_2O_3 dans la cryolithe. Il faut cependant préciser que même dans ce cas, l'effet thermique ne se prolonge pas de façon sensible au-delà de 50 secondes.

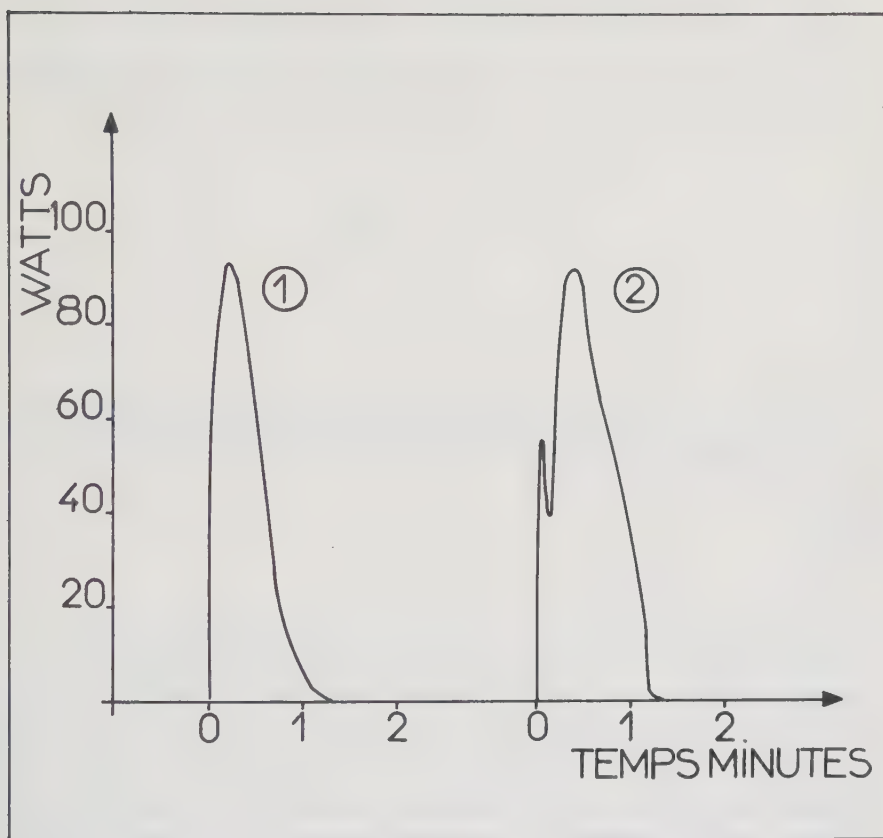


FIGURE N° 10 : Dissolution de La_2O_3

1 - sous effet exothermique

2 - avec effet exothermique

Bien que préalablement calciné et conservé en dessiccateur, ce composé produit une effervescence lors de son introduction dans le bain. Cette effervescence s'accompagne quelquefois d'une légère modification de l'effet endothermique comme le montre la figure n° 10. Les résultats sont obtenus entre 1 288 et 1 313° K et sont reportés sur la figure n° 11. Nous voyons que l'énergie de dissolution mise en jeu par les

divers essais semble indépendante de la teneur préalable en La_2O_3 , la valeur moyenne étant de 250 kcal/mole. La droite représentant la variation de l'énergie intégrale de dissolution en fonction de la quantité dissoute est portée sur la figure n° 7.

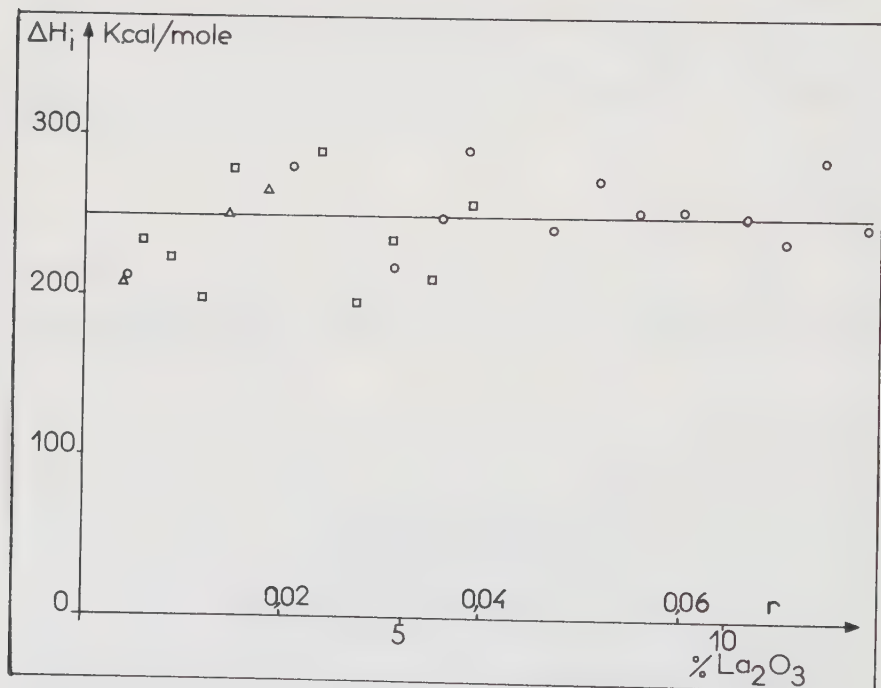


FIGURE N° 11 : Energie molaire partielle de dissolution de La_2O_3

CHAPITRE III

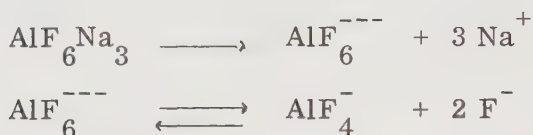
ESSAI DE DETERMINATION D'UN SCHEMA DE DISSOCIATION DE L'ALUMINE DANS LA CRYOLITHE FONDUE

Nous venons de constater que l'alumine se différencie des quatre autres substances étudiées : son enthalpie molaire partielle de dissolution n'est pas constante mais diminue et tend vers une limite quand la quantité dissoute augmente. Nous essayerons de déduire de ce résultat expérimental un schéma de dissociation de l'alumine dans la cryolithe fondue. Pour être valable, le schéma proposé devra vérifier les résultats expérimentaux obtenus par cryométrie. L'étude cryométrique, due en particulier à ROLIN et collaborateurs, nous renseigne en effet sur le nombre de particules produites par la scission d'une molécule d'alumine en solution et sur la variation de l'activité de la cryolithe liquide en fonction du pourcentage d'oxyde dissous. La détermination d'un schéma de dissociation de Al_2O_3 fait intervenir les ions de la cryolithe fondue et nous rappellerons tout d'abord les résultats concernant ceux-ci. Nous verrons ensuite les hypothèses que nous pouvons faire, relatives à la dissociation de l'alumine en solution et compatibles d'une part avec les résultats cryométriques et d'autre part avec nos propres résultats. Nous calculerons ensuite le

coefficient de dissociation de l'alumine et terminerons ce chapitre par l'étude d'un schéma de dissociation de cet oxyde.

I - DISSOCIATION DE LA CRYOLITHE LIQUIDE

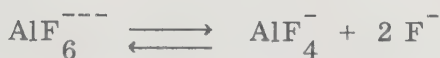
La structure de la cryolithe fondue semble bien établie et les réactions suivantes sont aujourd'hui admises (23, 29, 49, 62) :



BLOOM et BURROWS supposent toutefois possible l'existence simultanée de quelques ions NaF_2^- (6). Il faut également signaler que HOURIEZ considère la vapeur de mélanges AlF_3 et NaF , au voisinage de la cryolithe, comme formée de $\text{AlF}_4^- \text{Na}$ et $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{Na}_5$ (33). La chiolithe a d'ailleurs été mise en évidence aux rayons X dans les vapeurs trempées pour des mélanges voisins de la composition $\text{AlF}_3 - 3 \text{NaF}$ (26). Si ce résultat se confirme, il est certain que l'ion $\text{Al}_3\text{F}_{14}^{5-}$ se trouve également dans le liquide bien que n'ayant encore jamais été observé dans la cryolithe fondue, trempée ou refroidie lentement. L'existence, en très faible quantité, de Al^{+++} est également possible car des mesures cryoscopiques effectuées sur des solutions de cryolithe dans le métaborate de lithium mettent en évidence la dissociation de AlF_6Na_3 en dix particules (63). Nous supposons qu'à la température de nos expériences la concentration de l'ion $\text{Al}_3\text{F}_{14}^{5-}$ est assez faible pour être négligée, de même

que celle des ions Al^{+++} , et nous admettons que les seules individualités présentes dans la cryolithe liquide sont Na^+ , AlF_6^{---} , AlF_4^- et F^- .

Quelques auteurs ont cherché à déterminer le coefficient de dissociation α_0 de l'équilibre de la cryolithe pure :



Les méthodes employées sont diverses : cryométrie (29, 49, 52, 62), étude des densités et du volume équivalent (23) et les résultats obtenus sont divergents. Les valeurs trouvées à 1 300° K varient en effet de 0,06 à 0,38. Ce coefficient de dissociation n'est donc pas connu actuellement avec certitude.

II - DISCUSSION DES RESULTATS CRYOMETRIQUES

A - Décompte des particules provenant de la dissociation d'une molécule d'alumine.

La cryométrie permet de déterminer le nombre de particules étrangères au solvant en lesquelles se dissocie une molécule de soluté, mais ne donne aucun renseignement quant à leur nature. En l'état actuel de la précision des mesures cryométriques, il n'est pas possible d'étudier les concentrations inférieures à 1 % et ROLIN admet que l'alumine se dissocie à la limite en trois particules (53). Pour notre part, utilisant les résultats expérimentaux de ROLIN et Collaborateurs (50, 52), nous retraçons la courbe $\frac{\Delta T}{K \cdot x_2}$ en fonction du nom-

bre de grammes d'alumine dissoute dans 100 g de cryolithe (ΔT est l'abaissement de température de cristallisation primaire, K la constante cryoscopique de la cryolithe rapportée à la

fraction molaire x_2 du soluté). Nous obtenons la courbe portée sur la figure n° 12. Nous constatons que la précision devient faible au-dessous de 5 % d'alumine et rend incertaine l'extrapolation à concentration nulle. Nous estimons que l'extrapolation à partir du domaine des concentrations comprises entre 12,4 et 1 g d'alumine dans 100 g de cryolithe, est aussi valable à 2,5 qu'à 3 particules.

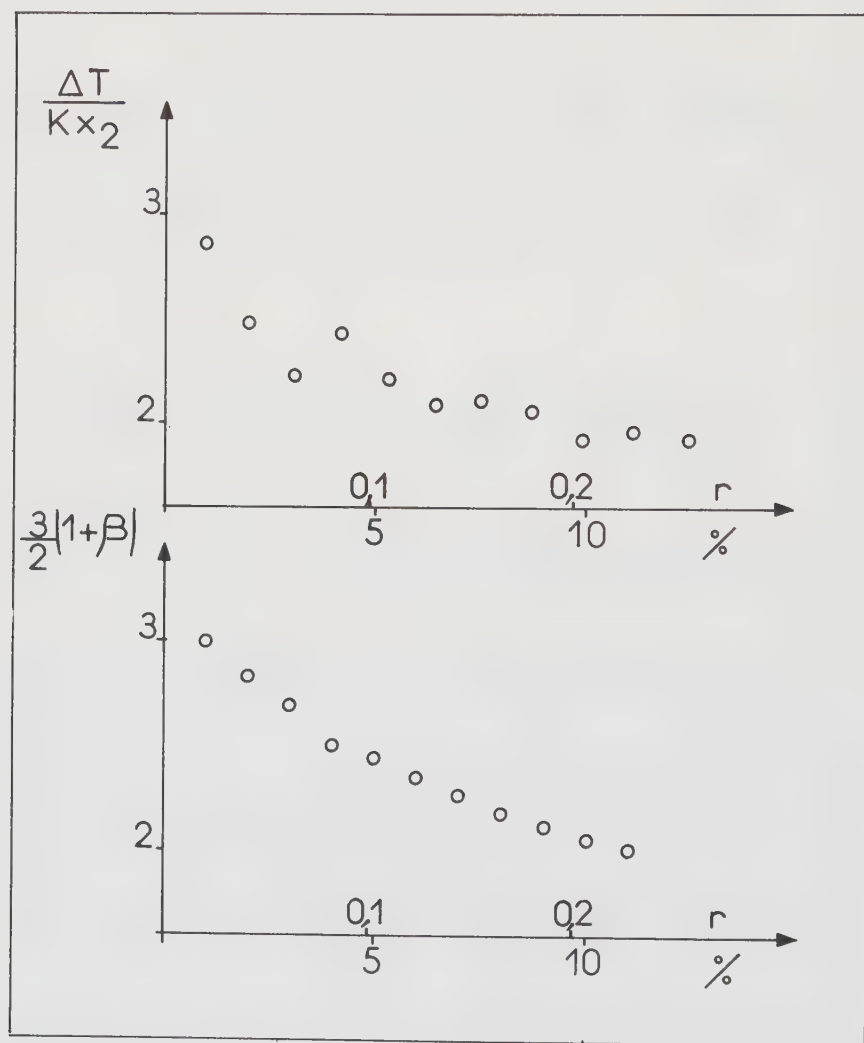


FIGURE N° 12 : Décompte des particules provenant de la dissociation d'une molécule d'alumine.

D'autre part, la courbe montre que ce nombre de particules provenant de la dissociation d'une molécule d'alumine diminue quand la concentration augmente. En effet, si nous extrapolons à concentration nulle la portion de courbe rectiligne correspondant au domaine des concentrations supérieures à 5 %, nous obtenons 2,4 particules pour une molécule d'alumine. Ceci peut se justifier par l'introduction d'un équilibre dans la dissociation de l'oxyde. Une telle interprétation est également suggérée par la courbe que nous avons précédemment tracée, qui représente les variations de l'énergie de dissolution en fonction de la teneur en alumine (figure n° 5). La décroissance de l'enthalpie molaire partielle de dissolution quand la concentration en oxyde augmente, peut effectivement s'expliquer par la présence d'un équilibre de dissociation.

B - Activité de la cryolithe dans un mélange binaire fondu

Considérons un mélange binaire à base de cryolithe. Soient n_a et n_c les nombres respectifs d'anions et de cations différents de ceux de la cryolithe et produits par la dissociation de r moles de soluté dissous dans une mole de cryolithe. Si la théorie de TEMKIN (58) s'applique à ce fluoaluminate de sodium totalement dissocié en un anion trivalent et trois cations Na^+ , les fractions anionique et cationique correspondantes s'écrivent : $\frac{1}{1+n_a} \cdot \frac{3}{3+n_c}$ et l'activité de la cryolithe est donnée par la relation :

$$a_o = \left(\frac{1}{1+n_a} \right) \cdot \left(\frac{3}{3+n_c} \right)^3 \quad (\text{I})$$

Afin de vérifier la validité de cette expression de l'activité théorique, celle-ci a été calculée pour la cryolithe en présence de huit solutés différents : six chlorures et deux oxydes (52). Ces résultats ont été comparés aux valeurs

de l'activité du solvant obtenue directement par étude cryométrique des mêmes solutions. En effet, L_f et T étant l'enthalpie et la température absolue de fusion de la cryolithe pure et T_r étant la température absolue de liquidus d'une solution contenant r moles de soluté pour une mole de cryolithe, l'activité de celle-ci est donnée par la relation :

$$\text{Log } a_o = \frac{L_f}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (\text{II})$$

R est la constante des gaz parfaits.

La concordance obtenue pour les huit solutés entre cette activité expérimentale et l'activité théorique donnée par (I) permet de conclure que l'expression de cette dernière est valable et c'est elle que nous utiliserons.

Remarque :

Certains auteurs (20, 52, 53) expriment d'une façon différente l'activité théorique de la cryolithe. Pour cela ils introduisent dans la fraction ionique de AlF_6^{---} , les nombres d'ions AlF_4^- et F^- provenant de la dissociation



α_o étant le coefficient de dissociation d'un ion-gramme AlF_6^{---} en AlF_4^- et F^- , ils écrivent :

$$a_o = \frac{1 - \alpha_o}{1 + 2 \alpha_o + n_a} \cdot \left(\frac{3}{3 + n_c} \right)^3$$

Cette méthode de calcul présente le défaut de donner pour l'activité de la cryolithe pure une valeur différente de l'unité. Or TEMKIN précise bien que l'état d'un sel pur fondu est pris comme état normal. Pour notre part, bien que n'ayant pas trouvé dans la littérature d'application de la théorie de TEMKIN dans le cas où le sel étudié se dissocie en divers ions

de même signe, nous avons recherché une expression de l'activité théorique qui tienne compte des ions AlF_4^- et F^- tout en demeurant en accord avec la remarque précédente ainsi qu'avec les résultats expérimentaux. Une mole de cryolithe donne, d'après l'équilibre ci-dessus, $(1 + 2 \alpha_o)$ anions et 3 cations.

Il nous a semblé que l'activité de ce sel pourrait être représentée par l'expression :

$$a_o = \left(\frac{1 + 2 \alpha_o}{1 + 2 \alpha_o + n_a} \right)^{1 + 2 \alpha_o} \cdot \left(\frac{3}{3 + n_c} \right)^3 \quad (\text{III})$$

Remarquons que la relation (I) est un cas particulier de la relation (III), à savoir le cas où $\alpha_o = 0$. Sous forme logarithmique, cette relation (III) devient :

$$\text{Log } a_o = - (1 + 2 \alpha_o) \text{ Log } \left(1 + \frac{n_a}{1 + 2 \alpha_o} \right) - 3 \text{ Log } \left(1 + \frac{n_c}{3} \right)$$

Cette expression semblait présenter l'inconvénient de faire intervenir le coefficient de dissociation α_o , lequel comme nous l'avons vu, n'est pas déterminé actuellement avec précision. Cependant cet inconvénient n'était qu'apparent. En effet, tant que n_a est inférieur à 0,2 et n_c à 0,6, nous avons utilisé la relation équivalente et indépendante de α_o :

$$\text{Log } a_o = - (n_a + n_c)$$

Les résultats ainsi obtenus pour la cryolithe en présence des divers solutés étaient, dans tous le domaine étudié, sensiblement égaux à ceux calculés à l'aide de l'expression (I) et seuls ces derniers vont être exposés.

Nous portons sur la figure n° 13 les cinq courbes représentant les variations de l'activité théorique de la cryolithe

en présence d'un soluté AB qui se dissocie totalement en trois ions pour deux molécules et en deux, trois et cinq ions pour une molécule, selon les réactions :

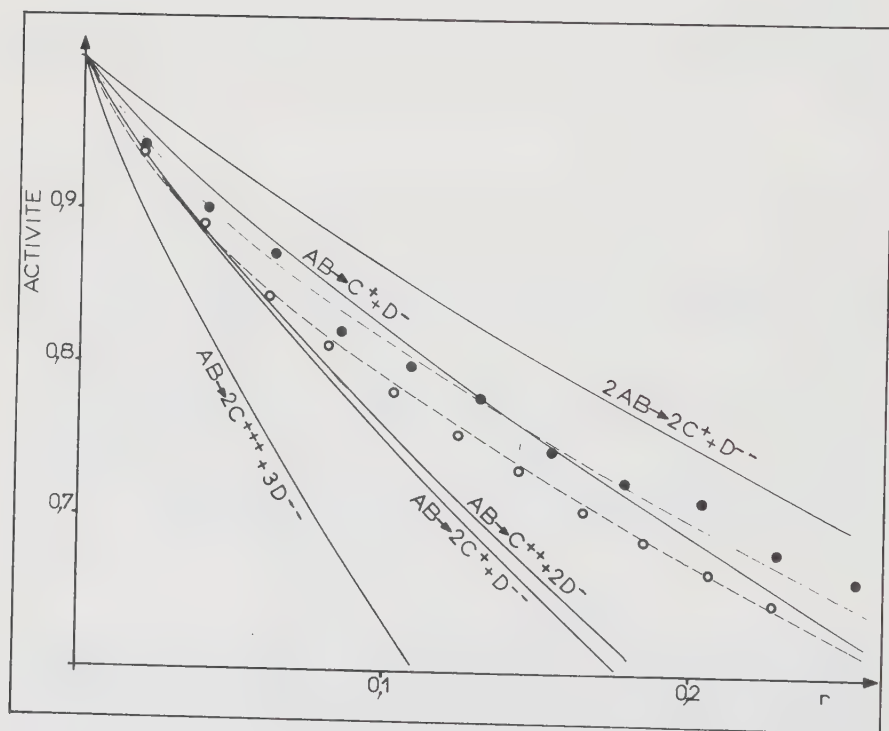
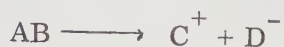


FIGURE N° 13 : Activité de la cryolithe fondue en présence d'alumine.

- - Activité expérimentale
- - Activité théorique

Nous calculons d'autre part, à l'aide de l'expression (II) et des résultats expérimentaux publiés en (50), l'activité expérimentale de la cryolithe en présence d'alumine. Pour cela nous utilisons la valeur $L_f = 27,7$ kcal/mole. Cette enthalpie de fusion de la cryolithe a été mesurée à l'aide d'une méthode microcalorimétrique différentielle (17) et ce résultat est en accord avec celui de O'BRIEN et KELLEY (40). Nous portons, sur la figure n° 13 également, la courbe d'activité ainsi obtenue.

Nous constatons que la courbe d'activité expérimentale de la cryolithe en présence d'alumine est confondue, tant que r est inférieur à 0,02, avec la courbe représentant l'activité théorique de la cryolithe en présence d'un soluté qui se dissocie totalement en trois ions. Elle coupe, pour une valeur de r proche de 0,15, la courbe obtenue avec un soluté se dissociant en deux ions. Remarquons enfin que la courbe représentant l'activité expérimentale est sensiblement parallèle, pour les valeurs de r supérieures à 0,05, à la courbe donnant l'activité pour une dissociation totale de deux molécules de soluté en deux cations et un anion.

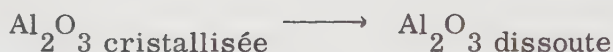
L'hypothèse de dissociations superposées dont une au moins n'est pas totale permet d'expliquer ce phénomène. Dans le domaine des faibles concentrations et jusqu'à une valeur de r de l'ordre de 0,03, un équilibre faisant apparaître trois ions par molécule d'oxyde serait prépondérant. Au-delà, les ions formés seraient susceptibles de s'associer pour donner finalement trois ions pour deux molécules d'oxyde. Par suite, le nombre d'ions obtenus pour une molécule d'alumine diminuerait progressivement comme le laisse également supposer la variation de $\frac{\Delta T}{K \cdot x_2}$ en fonction de r .

III - CALCUL DU COEFFICIENT DE DISSOCIATION β DE L'ALUMINE

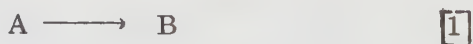
La discussion précédente nous incite à rechercher un schéma de dissociation de l'alumine faisant intervenir plusieurs réactions simultanées. Ecrivons que la dissolution de l'alumine dans la cryolithe met en jeu une ou plusieurs réactions totales successives :



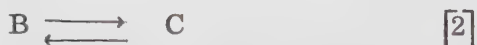
Une première possibilité est offerte par l'unique réaction totale :



Selon une autre possibilité nous avons, en plus de ce passage à l'état d'alumine dissoute, une première dissociation totale de la mole Al_2O_3 . Dans tous les cas, cette suite de réactions totales se réduit à une seule équation réactionnelle:



dont la variation d'enthalpie est ΔH_1 . Nous supposons ensuite que la dissolution de l'alumine produit un équilibre de dissociation superposé à la réaction [1] :



Soit ΔH_2 la variation d'enthalpie correspondant au passage de B à C. K et β sont respectivement la constante d'équilibre et le coefficient de dissociation relatifs à cet équilibre [2]. Dans le premier cas considéré ci-dessus, l'équilibre concerne la dissociation de la mole d'alumine. Selon la deuxième possibilité envisagée, l'équilibre [2] n'est plus qu'une

réaction ionique secondaire faisant intervenir un ou plusieurs produits de la première dissociation, avec ou sans action de la cryolithe. La mole d'alumine n'intervient pas alors directement dans l'équilibre.

Cette ionisation de l'alumine modifie le nombre total d'ions présents dans la solution ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre de la cryolithe :



Ce déplacement peut être accentué par une éventuelle réaction entre les ions dus à la cryolithe et ceux de l'alumine. Soit ΔH_3 la variation d'enthalpie correspondant à la formation d'ions AlF_6^{3-} à partir des ions AlF_4^- et F^- , et soit $d(\text{AlF}_6^{3-})$ la variation de la concentration des ions AlF_6^{3-} due à la dissociation de l'oxyde.

D'après les hypothèses que nous venons de formuler, l'introduction d'alumine dans la cryolithe produit trois réactions superposées, les réactions [1] [2] et [3], dont deux au moins ne sont pas totales. L'énergie correspondante s'écrit :

$$Q = r. \Delta H_1 + \beta r. \Delta H_2 + d(\text{AlF}_6^{3-}) . \Delta H_3 + \Delta H_4$$

ΔH_4 représente la variation d'enthalpie de la cryolithe accompagnant la dissolution. Les solutions considérées étant supposées idéales, nous avons $\Delta H_4 = 0$. Nous supposons d'autre part, pour la suite de ce travail, que l'alumine ne réagit pas avec les ions de la cryolithe. Nous pouvons donc négliger le terme $d(\text{AlF}_6^{3-}) . \Delta H_3$. Cette énergie intégrale de dissolution peut se mettre sous une autre forme. En effet, ΔH étant l'énergie de dissolution telle que nous l'avons exprimée au chapitre II et relative à une variation constante Δr de

la concentration du soluté, nous avons :

$$Q = \sum_0^r \Delta H_i \cdot \Delta r = \Delta r \cdot \sum_0^r \Delta H_i$$

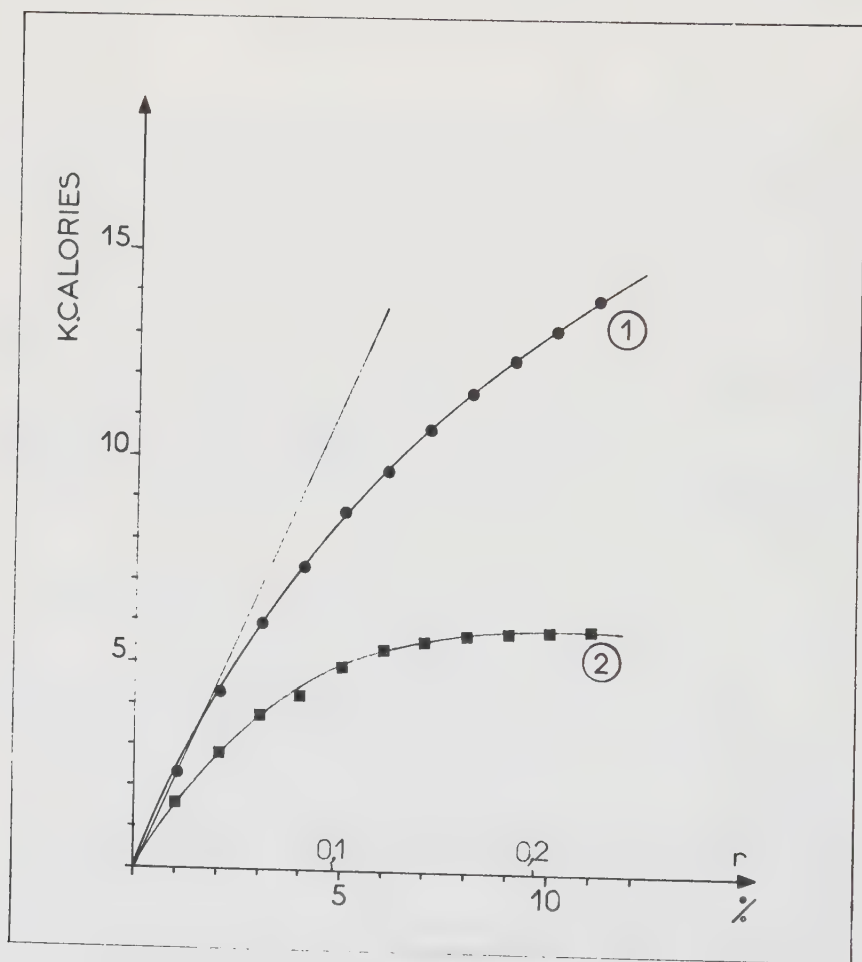


FIGURE N° 14 : ① - Energie intégrale de dissolution de l'alumine
 ② - $q = \beta r \cdot \Delta H_2$

Les variations correspondantes de Q en fonction de r sont portées sur la figure n° 14. En égalant les deux expressions précédentes de Q nous obtenons :

$$\Delta r \cdot \sum_0^r \Delta H_i = r \cdot \Delta H_1 + \beta r \cdot \Delta H_2 \quad (\text{IV})$$

ΔH_1 et ΔH_2 sont algébriques alors que r, βr et $\Delta r \cdot \sum_0^r \Delta H_i$ sont positifs ou nuls.

Considérons maintenant la courbe représentant les variations de ΔH en fonction de r (figure n° 5). L'extrapolation de la courbe pour les valeurs de r supérieures à 0,124, donne une portion de très faible pente. L'énergie de dissolution est pratiquement constante et de l'ordre de 35 kcal/mole. Ceci nous permet de supposer qu'il ne se produit plus alors que la réaction totale 1 et par suite $\Delta H_1 = +35$ kcal/mole. Il nous reste à calculer ΔH_2 . Pour cela posons :

$$q = \Delta r \cdot \sum_0^r \Delta H_i - r \cdot \Delta H_1$$

L'expression devient :

$$q = \beta r \cdot \Delta H_2$$

Portons sur la figure n° 14 les valeurs de q en fonction de la quantité r d'alumine introduite. La courbe représentative passe par l'origine et la pente de la tangente en ce point est donnée par :

$$\left(\frac{\delta q}{\delta r} \right)_{r=0} = \Delta H_2$$

ce qui donne :

$$\Delta H_2 = +75 \text{ kcal/mole.}$$

Nous pouvons alors calculer le coefficient de dissociation β de l'équilibre [2] pour chaque valeur de r , en utilisant la formule :

$$\beta = \frac{q}{r \cdot \Delta H_2}$$

Ces résultats font l'objet du tableau n° III.

Nb de g d'alumine dans 100 g de cryolithe	r mole	Q kcal	$r \cdot \Delta H_1$ kcal	q kcal	βr mole	β
1	0,021	2,31	0,72	1,59	0,021	1
2	0,041	4,26	1,44	2,82	0,038	0,91
3	0,062	5,95	2,16	3,79	0,054	0,88
4	0,082	7,37	2,89	4,48	0,060	0,73
5	0,103	8,63	3,61	5,02	0,067	0,65
6	0,124	9,72	4,33	5,39	0,072	0,58
7	0,144	10,70	5,05	5,65	0,075	0,52
8	0,165	11,58	5,77	5,81	0,078	0,47
9	0,185	12,40	6,49	5,91	0,079	0,43
10	0,206	13,16	7,21	5,95	0,080	0,39
11	0,227	13,90	7,93	5,97	0,080	0,35

TABLEAU III

IV - ETUDE D'UN SCHEMA DE DISSOCIATION DE L'ALUMINE

Ayant ainsi déterminé les variations du coefficient de dissociation β d'un éventuel équilibre d'ionisation de l'alumine, nous éliminons quelques schémas de dissociation avant d'en étudier plus spécialement un qui semble possible. Pour faire cette étude nous supposons que pour une concentration donnée en alumine, l'activité est constante dans le domaine de température compris entre notre température d'expérience et la température du liquidus.

A - Rejet de quelques schémas de dissociation

Nous pouvons tout d'abord envisager un certain nombre de schémas ne faisant intervenir qu'une seule réaction équilibrée pour la dissociation de l'alumine (tableau n° IV). Les deux premières réactions correspondent à la formation de $(1 + 2\beta)$ particules par molécule d'alumine alors que dans les trois autres réactions une telle molécule donne $(1 + \frac{2}{3}\beta)$ particules. Etant donné les valeurs de β précédemment trouvées, nous avons bien, aux faibles concentrations et conformément à la cryométrie, 3 ou 2,5 particules par molécule d'alumine. Considérons pour chacun de ces schémas l'expression de l'activité de la cryolithe. Nous constatons, dans le tableau n° IV, que cette activité n'est fonction que de βr . Elle varie donc peu au-delà de la concentration de 6 % et nous donnons ses valeurs numériques pour les trois concentrations de 5, 8 et 11 %: soient $(a_o)_5$, $(a_o)_8$ et $(a_o)_{11}$. Nous vérifions ainsi que, pour les cinq

schémas, l'activité théorique diffère nettement de l'activité expérimentale, les valeurs de celle-ci, pour les trois concentrations considérées, étant respectivement 0,809, 0,736 et 0,680. Ces dissociations ne paraissent donc pas valables.

Schémas	Activité	(a _o) ₅	(a _o) ₈	(a _o) ₁₁
$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{AlO}^+ + \text{O}^{--}$	$\frac{27}{(1 + \beta r) (3 + 2 \beta r)^3}$	0,822	0,795	0,793
$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}^{4+} + 2 \text{O}^{--}$	$\frac{27}{(1 + 2 \beta r) (3 + \beta r)^3}$	0,824	0,803	0,797
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 3 \text{AlO}^+ + \text{AlO}_2^- + \text{O}^{--}$	$\frac{27}{(1 + \beta r) (3 + \frac{3}{2} \beta r)^3}$	0,850	0,828	0,823
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}^{4+} + \text{Al}_2\text{O}_2^{++} + 3 \text{O}^{--}$	$\frac{27}{(1 + \frac{3}{2} \beta r) (3 + \beta r)^3}$	0,850	0,828	0,826
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}^{4+} + \text{AlO}^+ + \text{AlO}_2^- + 2 \text{O}^{--}$	$\frac{27}{(1 + \frac{3}{2} \beta r) (3 + \beta r)^3}$	0,850	0,828	0,826

TABLEAU IV

Considérons maintenant un deuxième groupe de schémas donnant, eux-aussi aux faibles concentrations, 3 ou 2,5 particules par molécule d'alumine. Il s'agit cette fois de dissociations faisant toutes intervenir une première réaction totale à laquelle se superpose une dissociation équilibrée. Le tableau n° V donne pour chacun d'eux l'expression de l'activité de la cryolithe ainsi que les valeurs (a_o)₅, (a_o)₈ et (a_o)₁₁ de cette

activité pour les concentrations de 5, 8 et 11 %. Nous constatons que les schémas n° 8, 9 et 10 donnent une activité qui est en très bon accord avec l'activité expérimentale. Nous ne pouvons cependant pas les considérer comme valables. En effet, pour les trois équilibres mis en jeu, la constante d'équilibre exprimée à l'aide des fractions ioniques n'a pas une valeur constante quand r varie. Nous éliminons également les six premiers schémas, l'activité théorique de la cryolithe étant très différente de l'activité expérimentale. Il reste donc le schéma n° 7 que nous allons étudier de façon plus approfondie.

Schémas	N°	Activité	$(a_o)_5$	$(a_o)_8$	$(a_o)_{11}$
$Al_2O_3 \longrightarrow Al_2O^{4+} + 2 O^{--}$ $Al_2O^{4+} + O^{--} \rightleftharpoons 2 AlO^+$	1	$\frac{27}{(1 + 2r - \beta r)(3 + r + \beta r)^3}$	0,745	0,631	0,543
$Al_2O_3 \longrightarrow 2 AlO^+ + O^{--}$ $2 AlO^+ \rightleftharpoons Al_2O^{4+} + O^{--}$	2	$\frac{27}{(1 + r + \beta r)(3 + 2r - \beta r)^3}$	0,745	0,628	0,536
$Al_2O_3 \longrightarrow Al_2O_2^{++} + O^{--}$ $Al_2O_2^{++} \rightleftharpoons 2 AlO^+$	3	$\frac{27}{(1 + r)(3 + r + \beta r)^3}$	0,767	0,678	0,600
$Al_2O_3 \longrightarrow AlO^+ + AlO_2^-$ $AlO_2^- \rightleftharpoons AlO^+ + O^{--}$	4	$\frac{27}{(1 + r)(3 + r + \beta r)^3}$	0,767	0,678	0,600
$Al_2O_3 \longrightarrow Al_2O_2^{++} + O^{--}$ $Al_2O_2^{++} \rightleftharpoons Al_2O^{4+} + O^{--}$	5	$\frac{27}{(1 + r + \beta r)(3 + r)^3}$	0,771	0,685	0,614
$Al_2O_3 \longrightarrow AlO^+ + AlO_2^-$ $AlO^+ + AlO_2^- \rightleftharpoons Al_2O^{4+} + 2 O^{--}$	6	$\frac{27}{(1 + r + \beta r)(3 + r)^3}$	0,771	0,685	0,614
$2 Al_2O_3 \longrightarrow 3 AlO^+ + Al_2O_4^{--}$ $Al_2O_4^{--} \rightleftharpoons 2 AlO^+ + 2 O^{--}$	7	$\frac{27}{(1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2})(3 + r + \beta r)^3}$	0,781	0,705	0,646
$2 Al_2O_3 \longrightarrow Al_2O_2^{++} + 2 AlO_2^-$ $Al_2O_2^{++} + AlO_2^- \rightleftharpoons 3 AlO^+ + O^{--}$	8	$\frac{27}{(1 + r)(3 + \frac{r}{2} + \beta r)^3}$	0,805	0,733	0,676
$2 Al_2O_3 \longrightarrow Al_2O_2^{++} + 2 AlO_2^-$ $2 AlO_2^- \rightleftharpoons Al_2O^{4+} + 3 O^{--}$	9	$\frac{27}{(1 + r + \frac{\beta r}{2})(3 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2})^3}$	0,810	0,737	0,680
$2 Al_2O_3 \longrightarrow Al_2O_2^{++} + Al_2O_4^{--}$ $Al_2O_2^{++} + Al_2O_4^{--} \rightleftharpoons 4 AlO^+ + 2 O^{--}$	10	$\frac{27}{(1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2})(3 + \frac{r}{2} + \frac{3\beta r}{2})^3}$	0,795	0,734	0,694

B - Vérification d'un schéma possible

Considérons la réaction totale :



et la réaction équilibrée :



Le nombre de particules étrangères au solvant et introduites par la dissociation d'une molécule d'alumine est :

$$n = \frac{3}{2} (1 + \beta)$$

L'activité théorique de la cryolithe est représentée par l'expression :

$$a_o = \frac{27}{\left(1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2}\right) (3 + r + \beta r)^3}$$

Les valeurs de β trouvées en fonction de r permettent de calculer n et a_o en fonction du pourcentage d'alumine dans la cryolithe. Les résultats sont portés dans le tableau n° VI et les courbes correspondantes sont tracées sur les figures n° 12 et n° 13. Elles montrent que ce schéma de dissociation représente assez bien le phénomène. En effet, d'une part le nombre de particules produites par la dissociation d'une molécule d'alumine décroît en fonction de r . Il passe de 3, pour les faibles concentrations, à 2 pour 11 % comme le suggérerait l'étude de la courbe d'activité théorique. Remarquons d'autre part, que la courbe d'activité ainsi obtenue suit bien, dans tout le domaine étudié, la variation de l'activité expérimentale. L'écart maximum est de 5 %.

Schémas	N°	Activité	(a _O) ₅	(a _O) ₈	(a _O) ₁₁
$\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}^{4+} + 2 \text{O}^{--}$ $\text{Al}_2\text{O}^{4+} + \text{O}^{--} \rightleftharpoons 2 \text{AlO}^+$	1	$\frac{27}{(1 + 2r - \beta r)(3 + r + \beta r)^3}$	0,745	0,631	0,543
$\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{AlO}^+ + \text{O}^{--}$ $2 \text{AlO}^+ \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}^{4+} + \text{O}^{--}$	2	$\frac{27}{(1 + r + \beta r)(3 + 2r - \beta r)^3}$	0,745	0,628	0,536
$\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_2^{++} + \text{O}^{--}$ $\text{Al}_2\text{O}_2^{++} \rightleftharpoons 2 \text{AlO}^+$	3	$\frac{27}{(1 + r)(3 + r + \beta r)^3}$	0,767	0,678	0,600
$\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{AlO}^+ + \text{AlO}_2^-$ $\text{AlO}_2^- \rightleftharpoons \text{AlO}^+ + \text{O}^{--}$	4	$\frac{27}{(1 + r)(3 + r + \beta r)^3}$	0,767	0,678	0,600
$\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_2^{++} + \text{O}^{--}$ $\text{Al}_2\text{O}_2^{++} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}^{4+} + \text{O}^{--}$	5	$\frac{27}{(1 + r + \beta r)(3 + r)^3}$	0,771	0,685	0,614
$\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{AlO}^+ + \text{AlO}_2^-$ $\text{AlO}^+ + \text{AlO}_2^- \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}^{4+} + 2 \text{O}^{--}$	6	$\frac{27}{(1 + r + \beta r)(3 + r)^3}$	0,771	0,685	0,614
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{AlO}^+ + \text{Al}_2\text{O}_4^{--}$ $\text{Al}_2\text{O}_4^{--} \rightleftharpoons 2 \text{AlO}^+ + 2 \text{O}^{--}$	7	$\frac{27}{(1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2})(3 + r + \beta r)^3}$	0,781	0,705	0,646
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_2^{++} + 2 \text{AlO}_2^-$ $\text{Al}_2\text{O}_2^{++} + \text{AlO}_2^- \rightleftharpoons 3 \text{AlO}^+ + \text{O}^{--}$	8	$\frac{27}{(1 + r)(3 + \frac{r}{2} + \beta r)^3}$	0,805	0,733	0,676
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_2^{++} + 2 \text{AlO}_2^-$ $2 \text{AlO}_2^- \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}^{4+} + 3 \text{O}^{--}$	9	$\frac{27}{(1 + r + \frac{\beta r}{2})(3 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2})^3}$	0,810	0,737	0,680
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_2^{++} + \text{Al}_2\text{O}_4^{--}$ $\text{Al}_2\text{O}_2^{++} + \text{Al}_2\text{O}_4^{--} \rightleftharpoons 4 \text{AlO}^+ + 2 \text{O}^{--}$	10	$\frac{27}{(1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2})(3 + \frac{r}{2} + \frac{3\beta r}{2})^3}$	0,795	0,734	0,694

B - Vérification d'un schéma possible

Considérons la réaction totale :



et la réaction équilibrée :



Le nombre de particules étrangères au solvant et introduites par la dissociation d'une molécule d'alumine est :

$$n = \frac{3}{2} (1 + \beta)$$

L'activité théorique de la cryolithe est représentée par l'expression :

$$a_o = \frac{27}{\left(1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2}\right) (3 + r + \beta r)^3}$$

Les valeurs de β trouvées en fonction de r permettent de calculer n et a_o en fonction du pourcentage d'alumine dans la cryolithe. Les résultats sont portés dans le tableau n° VI et les courbes correspondantes sont tracées sur les figures n° 12 et n° 13. Elles montrent que ce schéma de dissociation représente assez bien le phénomène. En effet, d'une part le nombre de particules produites par la dissociation d'une molécule d'alumine décroît en fonction de r . Il passe de 3, pour les faibles concentrations, à 2 pour 11 % comme le suggérait l'étude de la courbe d'activité théorique. Remarquons d'autre part, que la courbe d'activité ainsi obtenue suit bien, dans tout le domaine étudié, la variation de l'activité expérimentale. L'écart maximum est de 5 %.

Pour confirmer la validité de ce schéma, il s'agit maintenant de vérifier que la réaction [5] est effectivement un équilibre. Dans ce but, calculons les fractions ioniques de AlO^+ , O^{--} et $\text{Al}_2\text{O}_4^{--}$:

$$X_{\text{AlO}^+} = \frac{r + \beta r}{3 + r + \beta r} \qquad X_{\text{O}^{--}} = \frac{\beta r}{1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2}}$$

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_4^{--}} = \frac{r - \beta r}{2 \left(1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2} \right)}$$

Dans le cas d'une solution ionique parfaite, ces fractions ioniques sont égales à l'activité de ces mêmes ions (58).

Nous pouvons alors étudier en fonction du pourcentage d'alumine, la variation de l'expression :

$$\begin{aligned} K &= \frac{(X_{\text{AlO}^+})^2 \cdot (X_{\text{O}^{--}})^2}{X_{\text{Al}_2\text{O}_4^{--}}} \\ &= \frac{2 (r + \beta r)^2 \cdot (\beta r)^2}{(3 + r + \beta r)^2 \cdot (r - \beta r) \cdot \left(1 + \frac{r}{2} + \frac{\beta r}{2} \right)} \end{aligned}$$

Les résultats sont également portés dans le tableau n° VI :

Pourcentage	n	a_o	$K \times 10^4$
1	3	0,939	-
2	2,87	0,890	6,09
3	2,82	0,843	9,53
4	2,60	0,811	6,21
5	2,47	0,781	6,61
6	2,37	0,754	6,82
7	2,28	0,731	6,80
8	2,20	0,705	6,98
9	2,15	0,686	6,79
10	2,08	0,666	6,72
11	2,02	0,646	6,49

TABLEAU N° VI

Nous constatons que l'expression de K conserve une valeur sensiblement constante lorsque la concentration en alumine varie. Nous pouvons donc effectivement parler de réaction équilibrée, la constante d'équilibre relative aux fractions ioniques ayant la valeur moyenne :

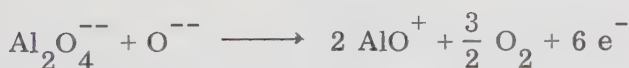
$$K = 6,6 \cdot 10^{-4}$$

C - Etude des réactions électrochimiques et de l'activité de l'alumine en solution.

Ayant ainsi obtenu un schéma satisfaisant aux conditions thermodynamiques aujourd'hui connues, nous pouvons étendre son étude aux réactions électrochimiques.

Si le phénomène global de l'électrolyse du bain d'alumine est connu depuis longtemps (dépôt d'aluminium à la cathode ; dégagement d'oxygène à l'anode, cet oxygène étant sous forme d'un mélange CO - CO₂ dans le cas d'une anode de graphite ; mise en œuvre de trois électrons par atome d'aluminium déposé), il n'en est pas de même du processus intime (24, 27, 41, 47). Un tel processus met évidemment en œuvre les ions de l'alumine. Tant que ceux-ci ne seront pas déterminés de façon certaine, les réactions électrochimiques resteront hypothétiques. Notre étude permet toutefois d'apporter une précision au sujet de l'activité de l'alumine dissoute dans la cryolithe. Il peut en résulter une connaissance un peu plus précise du mécanisme de l'électrolyse.

En effet, les valeurs du coefficient de dissociation β montrent que l'équilibre[5] est totalement déplacé dans le sens de la dissociation pour les concentrations pondérales inférieures à 1 %. Or précisément l'effet d'anode se produit lorsque la teneur s'abaisse à une valeur de l'ordre de 1 % (19, 24). Ces deux faits suggèrent une hypothèse pour le processus électrochimique. Les ions O^{--} et $Al_2O_4^{--}$ se déchargeraient à l'anode pour donner de l'oxygène (à l'état libre ou sous forme CO - CO₂) et des ions AlO^+ , les cations donnant ensuite l'aluminium. Les réactions aux électrodes seraient :



Si nous appliquons la relation de Nernst à chacune de ces deux réactions, nous obtenons pour le potentiel d'électrode

les valeurs :

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{R T}{6 F} \cdot \text{Log} \left(\frac{X_{\text{AlO}^+}}{X_{\text{O}^{--}}} \right)^2$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{R T}{6 F} \cdot \text{Log} \frac{X_{\text{AlO}^+}^2}{X_{\text{Al}_2\text{O}_4^{--}} \cdot X_{\text{O}^{--}}}$$

soit au total :

$$E = E^\circ + \frac{R T}{6 F} \cdot \text{Log} \frac{X_{\text{Al}_2\text{O}_4^{--}}}{X_{\text{O}^{--}}}$$

D'après cette expression, l'activité a_s de l'alumine dans le bain est donnée à une constante près dépendant de l'état de référence, par :

$$k. a_s \equiv a'_s = \frac{X_{\text{Al}_2\text{O}_4^{--}}}{X_{\text{O}^{--}}} \quad (\text{V})$$

Quand la solution cryolithe-alumine est saturée en alumine un équilibre hétérogène existe entre l'alumine solide et sa solution saturée. Les ions produits par la dissociation de l'oxyde sont ceux introduits dans les réactions [4] et [5].

Nous avons donc :



Le premier de ces deux équilibres met en jeu le produit de solubilité P de l'alumine :

$$P = (\text{X}_{\text{AlO}^+})^2 \cdot (\text{X}_{\text{Al}_2\text{O}_4^{--}})$$

Le deuxième équilibre satisfait toujours la relation

$$K = \frac{(\text{X}_{\text{AlO}^+})^2 \cdot (\text{X}_{\text{O}^{--}})^2}{\text{X}_{\text{Al}_2\text{O}_4^{--}}}$$

d'où :

$$\frac{(\text{X}_{\text{O}^{--}})^2}{(\text{X}_{\text{Al}_2\text{O}_4^{--}})^2} = \frac{K}{P}$$

Nous vérifions ainsi que l'activité de l'alumine dissoute telle qu'elle est définie par (V) est constante lorsque la saturation est atteinte. Elle est alors donnée par :

$$a'_s = \sqrt{\frac{P}{K}}$$

Etudions maintenant les variations de a'_s pour les solutions non saturées en alumine. En remplaçant les fractions

ioniques par leur valeur, il vient :

$$a'_s = \frac{r - \beta r}{2 \beta r}$$

Les valeurs de a'_s en fonction de la concentration sont portées dans le tableau n° VII. Ce premier résultat est conforme à la thermodynamique et au diagramme cryolithe-alumine. L'ensemble des résultats de la variation de a_s en fonction du pourcentage peut être vérifié, car il existe une deuxième méthode pour calculer cette activité. En effet, si r moles de soluté sont dissoutes dans une mole de solvant, l'activité a_s du soluté est liée à celle du solvant a_o par l'expression suivante déduite de la relation de GIBBS-DUHEM :

$$\text{Log} \frac{(a_s)_p}{(a_s)_n} = - \int_n^p \frac{1}{r} d(\text{Log } a_o)$$

Nous en déduisons par planimétrie les valeurs des rapports d'activités prises deux à deux et les résultats sont reportés dans le tableau n° VII. Les mêmes rapports sont calculés d'autre part à l'aide des valeurs de a_s précédemment trouvées. Nous vérifions ainsi que ces deux méthodes de calcul de l'activité de l'alumine donnent des résultats comparables. Ce fait confirme la validité de l'expression précédemment trouvée pour l'activité de l'alumine, à savoir :

$$a'_s = \frac{X_{\text{Al}_2\text{O}_4}^{--}}{X_{\text{O}}^{--}}$$

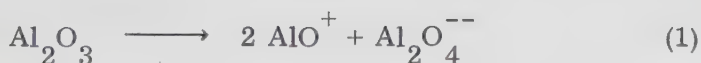
Ceci peut être considéré comme une justification des réactions électrochimiques telles que nous les avons envisagées.

r mole	$a'_s = \frac{r - \beta r}{2 \beta r}$		a_s (2e méthode)
$r_1 = 0,021$	—	—	$\frac{(a_s)_2}{(a_s)_1} = 5,87$
$r_2 = 0,041$	$(a'_s)_2 = 0,039$	$\frac{(a_s)_3}{(a_s)_2} = 1,90$	$\frac{(a_s)_3}{(a_s)_2} = 2,93$
$r_3 = 0,062$	$(a'_s)_3 = 0,074$	$\frac{(a_s)_4}{(a_s)_3} = 2,49$	$\frac{(a_s)_4}{(a_s)_3} = 1,71$
$r_4 = 0,082$	$(a'_s)_4 = 0,184$	$\frac{(a_s)_5}{(a_s)_4} = 1,46$	$\frac{(a_s)_5}{(a_s)_4} = 1,51$
$r_5 = 0,103$	$(a'_s)_5 = 0,269$	$\frac{(a_s)_6}{(a_s)_5} = 1,35$	$\frac{(a_s)_6}{(a_s)_5} = 1,35$
$r_6 = 0,124$	$(a'_s)_6 = 0,362$	$\frac{(a_s)_7}{(a_s)_6} = 1,27$	$\frac{(a_s)_7}{(a_s)_6} = 1,24$
$r_7 = 0,144$	$(a'_s)_7 = 0,460$	$\frac{(a_s)_8}{(a_s)_7} = 1,23$	$\frac{(a_s)_8}{(a_s)_7} = 1,26$
$r_8 = 0,165$	$(a'_s)_8 = 0,558$	$\frac{(a_s)_9}{(a_s)_8} = 1,20$	$\frac{(a_s)_9}{(a_s)_8} = 1,15$
$r_9 = 0,185$	$(a'_s)_9 = 0,671$	$\frac{(a_s)_{10}}{(a_s)_9} = 1,17$	$\frac{(a_s)_{10}}{(a_s)_9} = 1,16$
$r_{10} = 0,206$	$(a'_s)_{10} = 0,788$	$\frac{(a_s)_{11}}{(a_s)_{10}} = 1,16$	$\frac{(a_s)_{11}}{(a_s)_{10}} = 1,15$
$r_{11} = 0,227$	$(a'_s)_{11} = 0,919$		

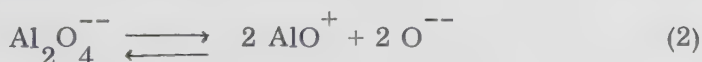
CONCLUSION

La méthode d'analyse enthalpique par compensation a permis de mesurer les énergies mises en jeu au cours de la dissolution de l'oxyde de lanthane, la magnésie, le fluorure de magnésium et la fluorine dans la cryolithe liquide. Les énergies intégrales de dissolution sont respectivement 250, 105, 90 et 40 kcal/mole.

Nous avons également étudié le cas particulièrement important de l'alumine. Contrairement à ce qui se produit avec les solutés précédents, l'énergie correspondante n'est pas proportionnelle à la quantité ajoutée, compte tenu de la variation de l'activité de la cryolithe. Ce résultat s'explique par l'introduction d'un schéma de dissociation faisant intervenir la réaction totale :



à laquelle se superpose l'équilibre :



La variation d'enthalpie de la réaction (1) est calculée :

$$\Delta H_1 = + 35 \text{ kcal/mole}$$

ainsi que celle correspondant à la dissociation d'un ion-gramme $\text{Al}_2\text{O}_4^{--}$ selon (2) :

$$\Delta H_2 = + 75 \text{ kcal/ion g } \text{Al}_2\text{O}_4^{--}$$

La variation du coefficient de dissociation β de l'équilibre (2) en fonction de la concentration en alumine est déterminée pour les teneurs inférieures ou égales à 11 g d'oxyde dans 100 g de cryolithe. La constante d'équilibre de (2) est également calculée et vaut :

$$K = 6,6 \cdot 10^{-4}$$

Nous vérifions d'autre part qu'un tel schéma de dissociation de l'alumine est en accord avec les résultats précédemment trouvés par cryométrie, notamment en ce qui concerne le nombre de particules obtenues par molécule dissoute ainsi que la variation de l'activité de la cryolithe en présence de ce soluté.

Enfin une expression de l'activité de l'alumine dissoute dans la cryolithe est donnée et les valeurs ainsi obtenues sont confirmées par une deuxième méthode de calcul. Un tel accord justifie d'autre part les réactions électrochimiques proposées d'où est tirée la première expression de l'activité de l'alumine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Y. AUDIDIER, Thèse, Lyon (1959).
- (2) K.P. BATASHEV, A.I. ZHURDIN, *Metallurg* (1933), 2, 66-77.
- (3) N.S. BIELIETZKY, *Legkiye Metally* (1937), 4, 11-3.
- (4) L.N. BIRYUKOVA, *Tsvetnye Metally* (1956), 1, 57-61.
- (5) L.C.F. BLACKMAN, *Industr. Chem.* (1962), 12, 620-6
et (1963), 1, 23-6.
- (6) H. BLOOM, B.W. BURROWS, First Austrial conf. elec-
chem. Sydney (1963), 104-5.
- (7) E. BONNIER, J.L. ANDRIEUX, *C.R. Acad. Sci.* (1950),
231, 1 230-1.
- (8) E. BONNIER, Congrès international de l'aluminium, Paris
(1954), 1, 39-43.
- (9) J. BRYNESTAD, K. GRJOTHEIM, F. GRONVOLD,
J.L. HOLM, S. URNES, *Disc. Faraday Soc. G.B.* (1961),
32, 90-6.
- (10) E. CALVET, H. PRAT, *Récents progrès en microcalo-
rimétrie* - Dunod Paris (1958).
- (11) G. CHARLOT, B. TREMILLON, *Les réactions chimiques
dans les solvants et les sels fondus*-Gauthier-Villars
Paris (1963).

- (12) J.W. CUTHBERTSON, J. WADDINGTON, Trans. Faraday Soc. (1936), 32, 745.
- (13) Y. DOUCET, J. Chim. Phys. (1953), 50, 42-4.
- (14) C. EYRAUD, C.R. Acad. Sci. (1954), 238, 1 511.
- (15) C. EYRAUD, Technica (1954), 177, 2-4.
- (16) C. EYRAUD, C.R. Acad. Sci. (1955), 240, 423-5.
- (17) L. EYRAUD, travail non publié.
- (18) M. FAUCHER, Thèse, Lyon (1963).
- (19) L. FERRAND, Bull. Soc. Franç. Electr. (1952), 14, 97-100
et (1952), 20, 477-80.
- (20) P.A. FOSTER, Jr., W.B. FRANK, J. electrochem. Soc. U.S.A. (1960), 107, 12, 997-1 001.
- (21) P.A. FOSTER, W.B. FRANK, L.M. FOSTER, 18th internat. congr. pure appl. chem. Montreal (1961), 200.
- (22) P.A. FOSTER, Jr., W.B. FRANK, J. electrochem. Soc. U.S.A. (1961), 108, 6, 611-3.
- (23) W.B. FRANK, L.M. FOSTER, J. Phys. Chem. (1960), 64, 95-8 et 310-3.
- (24) M. FREJACQUES, Bull. Soc. Franç. Electr. (1949), 99, 685-92.
- (25) J.J. GALLAY, Thèse, Lyon (1960).
- (26) H. GINSBERG, K. RESCH, Erz-Metall. (1960), 13, 11, 523-33.
- (27) H. GINSBERG, S. WILKENING, Metall. (1964), 18, 5, 429-37.
- (28) R. GOTON, Thèse, Lyon (1955).
- (29) K. GRJOTHEIM, T. HALVORSEN, S. URNES, Can. J. Chem. (1959), 37, 1 170-5.
- (30) J.L. HENRY, W.M. LAFKY, Ind. Engin. Chem. (1956), 48, 1, 126-8.

- (31) C.D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, 41e édition (1959-1960).
- (32) J.L. HOLM, Trans. Faraday, Soc. G.B. (1962), 58, 6, 1 104-7.
- (33) J. HOURIEZ, Thèse, Lyon (1964).
- (34) O. KUBASCHEWSKI, A. WALTER, Z. Electrochem. (1939), 45, 630-6.
- (35) V.P. MACHOVETS, J. Prikl. Khim. (1936), 9, 5.
- (36) P. MERGAULT, C.R. Acad. Sci. (1953), 236, 1 876-9.
- (37) R. MONNIER, D. BARAKAT, Helv. Chim. Acta (1957), 40, 2 041-5.
- (38) C. NICOLLIN, J. LENOIR, L. SJCARD, C. EYRAUD, J. Chim. Phys. (1963), 60, 1 372-3.
- (39) J.N. NORTH, Atomic energy res. establ. Harwell - Rep. n° M/R 1 016 (1956).
- (40) C.T. O'BRIEN, K.K. KELLEY, J. Amer. Chem. Soc. (1957), 79, 5 616.
- (41) T.G. PEARSON, J. WADDINGTON, Disc. Faraday Soc. (1947), 1, 307-20.
- (42) G. PETIT, Congrès international de l'aluminium, Paris (1954), 1, 45-9.
- (43) G. PETIT, Bull. Soc. Chim. Fr. (1956), 230-43.
- (44) J.L. PETIT, Thèse, Lyon (1962).
- (45) N.W.F. PHILLIPS, R.H. SINGLETON, E.A. HOLLINGSHEAD, J. electrochem. Soc. (1955), 102, 648-9.
- (46) M. ROLIN, Ann. Phys. (1951), 6, 970.
- (47) M. ROLIN, Bull. Soc. Franç. Electr. (1952), 13, 35-56.
- (48) M. ROLIN, Congrès international de l'aluminium, Paris (1954), 1, 51-61.

- (49) M. ROLIN, Bull. Soc. Chim. Fr. (1960), 671 - 85.
- (50) M. ROLIN, Bull. Soc. Chim. Fr. (1960), 1 201-3.
- (51) M. ROLIN, Bull. Soc. Chim. Fr. (1961), 1 120-5.
- (52) M. ROLIN, M. BERNARD, Bull. Soc. Chim. Fr. (1962), 423-33.
- (53) M. ROLIN, M. BERNARD, Bull. Soc. Chim. Fr. (1962) 939-49.
- (54) M. ROLIN, M. BERNARD, Bull. Soc. Chim. Fr. (1963) 1 035-8.
- (55) M. ROLIN, A. DUCOURET, Bull. Soc. Chim. Fr. (1964) 790-7.
- (56) L. SICARD, C.R. Acad. Sci. (1963), 256, 385.
- (57) G. SUTRA, E. DARMOIS, J. phys. radium (1951), 12, 975-85.
- (58) M. TEMKIN, Acta physico-chim. URSS (1945), 20, 4, 411-20.
- (59) A. VAJNA, Congrès international de l'aluminium, Paris, (1954), 1, 123-30.
- (60) D.F. WEILL, W.S. FYFE, J. electrochem. Soc. USA (1964), 111, 5, 582-5.
- (61) E.W. YIM, M. FEINLEIB, J. electrochem. Soc. (1957) 104, 10, 622-30.
- (62) B.F. YODINE, V.P. MACHOVETS, Zh. Prikl. Khim (1963), 36, 6, 1 244-50.
- (63) G. ZARZYCKI, Ann. phys. Fr. (1953), 8, 392.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE..	9
I - Schéma général de l'appareillage.....	10
II - Choix des matériaux.....	11
III - Le four.....	13
IV - Le calorimètre.....	16
V - Le système de compensation.....	18
A - Thermoplongeur à gaz.....	18
B - Thermoplongeurs à effet Joule.....	19
VI - Détection des phénomènes thermiques	22
CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	25
I - Technique expérimentale.....	25
A - Préchauffage.....	25
B - Dissolution.....	27
II - Méthode de calcul.....	28
A - Correction de pertes en lignes.....	29
B - Correction de température.....	29
III - Dissolution de l'alumine.....	29
A - Mélange binaire cryolithe-alumine..	30
B - Influence de la présence d'autres composés sur la dissolution de l'alumine.....	32

IV - Dissolution du fluorure de magnésium	34
V - Dissolution de la magnésie.....	37
VI - Dissolution du fluorure de calcium	39
VII - Dissolution de l'oxyde de lanthane La_2O_3	40
CHAPITRE III - ESSAI DE DETERMINATION D'UN SCHEMA DE DISSOCIATION DE L'ALUMINE DANS LA CRYOLITHE FONDUE	
	43
I - Dissociation de la cryolithe liquide	44
II - Discussion des résultats cryométriques.....	45
A - Décompte des particules provenant de la dissociation d'une molécule d'alumine.....	45
B - Activité de la cryolithe dans un mé- lange binaire fondu	47
III - Calcul du coefficient de dissociation β de l'alumine	52
IV - Etude d'un schéma de dissociation de l'alumine	57
A - Rejet de quelques schémas de disso- ciation	57
B - Vérification d'un schéma possible	60
C - Etude des réactions électrochimiques et de l'activité de l'alumine en so- lution	62
CONCLUSION	69
BIBLIOGRAPHIE	71

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

MESURE DE L'EFFET HALL DANS LES LIQUIDES

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. EYRAUD
TEICHNER
CLAUDEL
Mmes LAFORGUE
LENOIR

Vu et accordé

le permis d'imprimer :

Lyon, le 15 Novembre 1965

Le Recteur,
Président du Conseil
de l'Université,
P. LOUIS

